



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 52 953 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 11 B 5/70**  
G 11 B 5/78

②① Aktenzeichen: 197 52 953.4  
②② Anmeldetag: 28. 11. 97  
④③ Offenlegungstag: 4. 6. 98

DE 197 52 953 A 1

③⑩ Unionspriorität:

8-320134	29. 11. 96	JP
8-320135	29. 11. 96	JP
8-320138	29. 11. 96	JP

⑦① Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑦② Erfinder:

Matsubaguchi, Satoshi, Odawara, Kanagawa, JP;  
Suzuki, Masaki, Odawara, Kanagawa, JP; Doushita,  
Hiroaki, Odawara, Kanagawa, JP; Takano, Hiroaki,  
Odawara, Kanagawa, JP; Inaba, Hiroo, Odawara,  
Kanagawa, JP; Ejiri, Kiyomi, Odawara, Kanagawa,  
JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Magnetisches Aufzeichnungsmedium

⑤⑦ Es wird ein bandartiges magnetisches Aufzeichnungs-  
medium beschrieben, das einen Kunststoffträger mit ei-  
ner darauf aufgebrachten Magnetschicht, umfassend ein  
in einem Binder dispergiertes ferromagnetisches Metall-  
pulver, umfaßt, worin die Magnetschicht ein Produkt II  
der Koerzitivkraft  $H_c$  (Oe) innerhalb der Maschinenrich-  
tung des Bandes und des Magnetflusses  $\Phi_m$  (G·cm) von  
100 bis 160 aufweist.

DE 197 52 953 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium, das einen Kunststoff-Träger mit einer darauf aufgetragenen Magnetschicht, umfassend ein in einem Binder dispergiertes feines ferromagnetisches Pulver, umfaßt, und das besonders ausgezeichnete elektromagnetische Eigenschaften und Haltbarkeit besitzt. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein für Aufzeichnung und Wiedergabe digitaler Signale mit hoher Dichte geeignetes magnetisches Aufzeichnungsmedium.

Magnetische Aufzeichnungsmedien werden weithin verwendet als Audiobänder, Videobänder, Computerbänder, Computerdisketten und dgl. Die Dichte eines magnetischen Aufzeichnungsmediums wurde jährlich höher und die Aufzeichnungswellenlänge kürzer, und Aufzeichnungssysteme vom analogen bis zum digitalen System wurden diskutiert.

Hinsichtlich des Bedarfs für Aufzeichnungen mit höherer Dichte war ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium, das durch Auftragen einer Dispersion eines ferromagnetischen Pulvers in einem Binder auf einen Träger gebildet wird, einem magnetischen Aufzeichnungsfilmmedium, worin die magnetische Aufzeichnungsschicht eine vakuumabgeschiedene Cobaltlegierung umfaßt, in den elektromagnetischen Eigenschaften wegen der niedrigen Packungsdichte eines ferromagnetischen Pulvers unterlegen. Mit der Verbesserung der Leistung ferromagnetischer Pulver und dem Fortschritt der Beschichtungstechnik von extrem dünnen Schichten in den vergangenen Jahren wurde jedoch beinahe das gleiche Niveau der elektromagnetischen Eigenschaften wie in Filmmedien erreicht. Ferner ist ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium hinsichtlich der Produktivität und der Korrosionsbeständigkeit überlegen.

Solche teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmedien müssen ein hohes Leistungsniveau in unterschiedlichen Arten von Eigenschaften aufweisen, wie Laufbeständigkeit und Laufeigenschaft, ebenso wie in den elektromagnetischen Eigenschaften. D.h., Audiobänder für Tonaufzeichnung/-wiedergabe müssen einen höheren Grad der Wiedergabefähigkeit des originalen Klangs haben. Videobänder müssen ausgezeichnete elektromagnetische Eigenschaften haben, wie die Fähigkeit zur Wiedergabe des Originalbildes.

Teilchenhaltige magnetische Aufzeichnungsmedien müssen nicht nur solche überlegenen elektromagnetischen Eigenschaften besitzen, sondern ebenfalls eine ausgezeichnete Laufbeständigkeit, wie oben beschrieben. Im allgemeinen werden ein Schleifmittel und ein Gleitmittel in eine Magnetschicht eingearbeitet mit Blick auf das Erreichen von ausgezeichneter Laufbeständigkeit.

Um unter Verwendung eines Schleifmittels ausgezeichnete Laufbeständigkeit zu erhalten, sollte jedoch dessen Zugabemenge in einem gewissen Maße erhöht werden, was zur Reduktion der Packungsdichte des ferromagnetischen Pulvers führt. Wenn ein Schleifmittel mit einem großen Teilchendurchmesser verwendet wird, um eine ausgezeichnete Laufbeständigkeit zu erhalten, neigen die Schleifpartikel ferner dazu, übermäßig auf der Oberfläche der Magnetschicht hervorzuragen. Entsprechend führt die Verbesserung der Laufbeständigkeit durch ein Schleifmittel in manchen Fällen zur Verschlechterung der elektromagnetischen Eigenschaften.

Zur Verbesserung der Laufeigenschaft durch das Einarbeiten eines Gleitmittels, wie einer Fettsäure und eines Fettsäureesters, sollte dessen Zugabemenge erhöht werden. Der Binder neigt jedoch durch die erhöhte Menge des Gleitmittels zur Aushärtung, und die Haltbarkeit der Magnetschicht neigt dadurch, erniedrigt zu werden.

Ferner ist es selbstverständlich, daß der Binder, der eine der Hauptkomponenten der Magnetschicht ist, ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Verbesserung der Haltbarkeit und der elektromagnetischen Eigenschaften spielt.

Ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium, dessen Magnetschichtdicke durch Anbringen einer nicht-magnetischen Schicht zwischen die Magnetschicht und den Träger reduziert wird, ist wohl bekannt. Zum Erreichen noch höherer Aufzeichnungsdichte wurde ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium mit einer dünneren Magnetschicht, die noch feinere ferromagnetische Metallpulver enthält, verlangt. Diese Minimierung der ferromagnetischen Metallpulver verursacht eine Erniedrigung der Dispergierbarkeit, was zu einer Verschlechterung der Oberflächeneigenschaften der Magnetschicht und der Verschlechterung der elektromagnetischen Eigenschaften führt, was es schwierig macht, die Haltbarkeit sicherzustellen.

Ein Binderharz mit ausgezeichneter Haltbarkeit, worin ein ferromagnetisches Metallpulver und ein nicht-magnetisches Pulver eine ausgezeichnete Dispergierbarkeit besitzen, und das eine mit der Elastizität (Dehnung) verträgliche Härte (d. h. ein hohes  $T_g$  und einen hohen Elastizitätsmodul) hat, ist am meisten als Binder für ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium bevorzugt.

Als Videoband, das für die digitale Videokassette (DVC) für Videorekorder für Verbraucherzwecke (SD-Spezifikation) geeignet ist, wird heutzutage ein Band eines magnetischen Aufzeichnungsmediums in der Praxis eingesetzt, das durch eine Vakuumfilmbildungstechnik gebildet wird. Weil ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium, das ein ferromagnetisches Metallpulver verwendet, dem Filmmedium hinsichtlich Haltbarkeit und Wirtschaftlichkeit überlegen ist, ist es sehr vorteilhaft, wenn das teilchenhaltige Medium für Verbraucherzwecke für DVC eingesetzt wird. Es gibt jedoch ein Problem darin, daß es sehr schwierig ist, mit dem teilchenhaltigen Medium unverändert zufriedenstellende elektromagnetische Eigenschaften zu erhalten, insbesondere Überschreibeigenschaften, selbst wenn ein Binder mit ausgezeichneten Eigenschaften wie oben beschrieben verwendet wird.

Ein Mittel zur Verbesserung der Überschreibeigenschaften ist, die Koerzitivkraft (H<sub>c</sub>) zu verringern und die Stärke der Magnetschicht dünn zu machen, aber die bloße Abnahme von H<sub>c</sub> führt zu einer Abnahme der magnetischen Sättigungsflußdichte  $\Phi_m$  der Magnetschicht, was den Wiedergabeausgangspegel erniedrigt. D.h., zur Verbesserung der Überschreibeigenschaften ohne Abnahme des Wiedergabeausgangspegels ist es notwendig, die Packungsdichte des in der Magnetschicht enthaltenen feinen magnetischen Pulvers durch Reduzierung der Magnetschichtdicke oder Erhöhung der magnetischen Sättigungsflußdichte  $\Phi_m$  der Magnetschicht durch Verwendung eines magnetischen Pulvers mit einem hohen Grad der Sättigungsmagnetisierung  $\sigma_s$  zu erhöhen. Wenn jedoch  $\sigma_s$  des magnetischen Pulvers erhöht wird, werden die Oberflächeneigenschaften der Magnetschicht durch die Orientierungsstörung des magnetischen Pulvers aufgrund der magnetostatischen Wechselwirkung zwischen den magnetischen Pulvern verschlechtert, und dadurch wird der Ausgangspegel erniedrigt.

D.h., in dem für DVC geeigneten teilchenhaltigen Medium wurden bisher noch keine Bedingungen gefunden, unter

denen zufriedenstellende Haltbarkeit, Wiedergabeausgangspegel und Überschreibeigenschaften konstant erhalten werden können.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium mit hoher Haltbarkeit und ausgezeichneten elektromagnetischen Eigenschaften, wie Wiedergabeausgangspegel und Überschreibeigenschaften, zur Verfügung zu stellen.

Die vorliegende Erfindung kann ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium, insbesondere ein bandartiges teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium für DVC (ein bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium wird manchmal einfach als teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium bezeichnet) zur Verfügung stellen, das einen nicht-magnetischen (d. h. Kunststoff)-Träger mit einer darauf aufgetragenen Magnetschicht, umfassend ein in einem Binder dispergiertes ferromagnetisches Metallpulver, umfaßt, und in dem das magnetische Aufzeichnungsmedium die gleichen Überschreibeigenschaften wie die des Filmmediums, hohen Ausgangspegel und geringe Rauscheigenschaften, hat, worin die Magnetschicht ein Produkt  $\Pi$  der Koerzitivkraft  $H_c$  (Oe) innerhalb der Maschinenrichtung des Bandes und des Magnetfluß  $\Phi_m$  (G · cm) von 100 bis 160 hat (wobei innerhalb der Maschinenrichtung des Bandes die longitudinale (d. h. Maschinen-) Richtung des Bandes im bandähnlichen teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmedium meint).

Die vorliegende Erfindung hat das obige Problem durch Festlegen der magnetischen Eigenschaften der Magnetschicht innerhalb des bestimmten Bereichs gelöst. D.h., die erfindungsgemäße Magnetschicht erfüllt die folgende Gleichung (1):

$$\Pi = H_c \times \Phi_m = 100 \text{ bis } 160 \quad (1)$$

worin  $H_c$  die Koerzitivkraft innerhalb der Maschinenrichtung in Oe (Oersted)-Einheiten ist, und  $\Phi_m$  der Magnetfluß pro Flächeneinheit der Magnetschicht ist, dargestellt durch G · cm als Einheit (G bedeutet Gauss).

In der vorliegenden Erfindung beträgt  $\Pi$  100 bis 160, bevorzugt 110 bis 150 und am meisten bevorzugt 120 bis 140. Wenn  $\Pi$  geringer als 100 ist, ist der Wiedergabeausgangspegel, insbesondere der Ausgangspegel langer Wellenlänge, erniedrigt, und wenn  $\Pi$  160 übersteigt, sind die Überschreibeigenschaften verschlechtert.

Als Mittel zum Erhalt des in der vorliegenden Erfindung vorgeschriebenen  $\Pi$  können die Verwendung von ferromagnetischen Metallpulvern mit spezifischer Oberfläche  $S_{BET}$ , gemessen durch das BET-Verfahren, und  $\sigma_s$  innerhalb spezieller Bereiche, die Regulierung der Stärke der Magnetschicht und die Verwendung von Polyurethanharzen mit einer bestimmten Struktur als Binderharz und dgl. als Beispiele genannt werden, aber die Mittel sind nicht darauf beschränkt.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten ferromagnetischen Metallpulver haben bevorzugt ein  $S_{BET}$  von 30 m<sup>2</sup>/g bis weniger als 50 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt von 35 bis weniger als 50 m<sup>2</sup>/g und speziell bevorzugt von 40 bis weniger als 50 m<sup>2</sup>/g, und ein  $\sigma_s$  von bevorzugt 140 bis 170 emu/g, besonders bevorzugt von 145 bis 170 emu/g und speziell bevorzugt von 150 bis 170 emu/g.

Bevorzugte Polyurethanharze zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Polyurethanharze mit einer cyclischen Struktur und einer Ether-Gruppe, z. B. die durch die Reaktion von kurzketigen Diolen (d. h. den ersten Diolen) mit einer cyclischen Struktur (z. B. mit einer cyclischen Kohlenwasserstoff-Gruppe), langketigen Diolen (d. h. den zweiten Diolen), die eine Ether-Gruppe enthalten, und Diisocyanat erhalten werden.

Es wird vermutet, daß die cyclische Struktur solcher Polyurethanharze zur Steifigkeit beiträgt und die Ether-Gruppe zur Flexibilität beiträgt, so daß als Ergebnis die Löslichkeit verbessert und der Trägheitsradius (Ausdehnung eines Moleküls) erhöht ist, was zur Verbesserung der Dispergierbarkeit der obigen Pulver führt, wobei zur gleichen Zeit die Härte (d. h. eine hohe Glasübergangstemperatur  $T_g$  und ein hoher Elastizitätsmodul) und die Elastizität (Dehnung) des Polyurethanharzes als solchem durch solche Strukturen miteinander verträglich werden, wodurch die Verbesserung der Haltbarkeit erreicht wird.

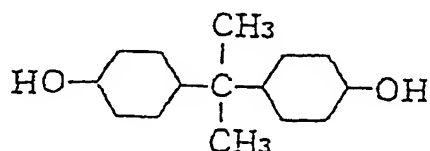
Das Polyurethanharz hat bevorzugt 3 bis 20 und besonders bevorzugt 4 bis 5 OH-Gruppen je Molekül. Wenn die Zahl der OH-Gruppen geringer als 3 je Molekül ist, wird die Festigkeit des aufgetragenen Films erniedrigt, weil die Reaktivität mit einem Polyisocyanat-Härtungsmittel erniedrigt wird, und als Ergebnis neigt die Haltbarkeit abzunehmen. Wenn die Zahl dagegen höher als 20 ist, wird die Löslichkeit im Lösungsmittel erniedrigt, und dadurch neigt die Dispergierbarkeit abzunehmen.

Eine Verbindung mit drei oder mehr funktionellen OH-Gruppen kann zur Regulierung des OH-Gruppengehalts des Polyurethanharzes verwendet werden. Spezielle Beispiele schließen Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimellithanhydrid, Glycerin, Pentaerythritol, Hexantriol etc. ein. Beispiele dafür schließen ferner verzweigte Polyester und Polyetherester mit jeweils drei oder mehr funktionellen OH-Gruppen ein, die aus einer zweibasigen Säure und einer der vorhergehenden Verbindungen als Glykolbestandteil erhalten werden, die als Polyesterpolyol-Ausgangsmaterialien in herkömmlichen Verfahren verwendet werden, welche in JP-B-6-64726 offenbart sind (der hier verwendet Begriff "JP-B" meint eine "geprüfte japanische Patentveröffentlichung"). Bevorzugt sind diejenigen mit drei OH-Gruppen. Wenn die Verbindung vier oder mehr OH-Gruppen besitzt, neigt während der Reaktion Gelbildung aufzutreten.

Die Polyurethan-Verbindung enthält bevorzugt wenigstens eine polare Gruppe im Molekül, ausgewählt aus -SO<sub>3</sub>M, -OSO<sub>3</sub>M, -COOM, -PO<sub>3</sub>MM', -OPO<sub>3</sub>MM', -NRR' und -N<sup>+</sup>RR'R''COO<sup>-</sup>, worin M und M' jeweils ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallion, ein Erdalkalimetallion oder ein Ammoniumion darstellen, und R, R' und R'' jeweils eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellen. Besonders bevorzugt darunter sind -SO<sub>3</sub>M und -OSO<sub>3</sub>M. Der Gehalt der polaren Gruppe beträgt bevorzugt  $1 \times 10^{-5}$  bis  $2 \times 10^{-4}$  Äquivalente/g und besonders bevorzugt  $5 \times 10^{-5}$  bis  $1 \times 10^{-4}$  Äquivalente/g. Wenn der Gehalt niedriger als  $1 \times 10^{-5}$  Äquivalente/g ist, ist die Adsorption des Polyurethanharzes auf ferromagnetischen Pulvern unzureichend, und dadurch wird die Dispergierbarkeit erniedrigt; wenn andererseits der Gehalt höher als  $2 \times 10^{-4}$  Äquivalente/g ist, wird die Löslichkeit des Polyurethanharzes in einem Lösungsmittel erniedrigt, und die Dispergierbarkeit wird verringert.

Kurzkettige Dirole (d. h. die ersten Dirole) mit einer cyclischen Struktur bedeuten Dirole mit einer gesättigten oder ungesättigten cyclischen Struktur und einem Molekulargewicht von weniger als 500, d. h. Dirole mit einer aromatischen oder alicyclischen Struktur, wie Bisphenol A, dem durch die folgende Formel (I) dargestellten hydrierten Bisphenol A,

Bisphenol S, Bisphenol P, Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Addukte dieser Bisphenole, Cyclohexandimethanol, Cyclohexandiol etc.



Besonders bevorzugt darunter sind das durch Formel (I) dargestellte hydrierte Bisphenol A und Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Addukte davon.

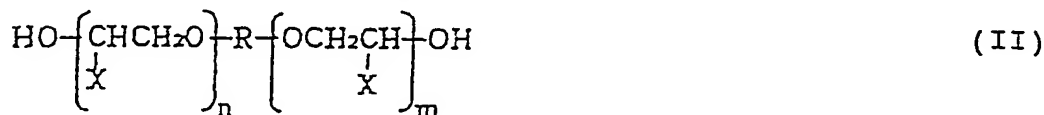
Das kurzkettige Diol (d. h. das erste Diol) mit einer cyclischen Struktur wird ausgewählt aus denjenigen mit einem Molekulargewicht von 50 bis weniger als 500, besonders bevorzugt von 100 bis 400 und am meisten bevorzugt von 100 bis 300. Wenn das Molekulargewicht niedriger als 50 ist, wird die Magnetschicht spröde und die Haltbarkeit erniedrigt. Wenn andererseits das Molekulargewicht 500 oder mehr beträgt (d. h. im Fall, wenn das kurzkettige Diol (d. h. das erste Diol) in der vorliegenden Erfindung nicht verwendet wird), wird die Glasübergangstemperatur Tg der Magnetschicht erniedrigt, und das Polyurethanharz wird zu weich, und als Ergebnis ist die Haltbarkeit verschlechtert.

Das kurzkettige Diol (d. h. das erste Diol) mit der oben beschriebenen cyclischen Struktur kann in Kombination mit anderen Diolen mit einem Molekulargewicht von weniger als 500 verwendet werden. Spezielle Beispiele davon schließen geradkettige oder verzweigte Diole ein, z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylendiol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, Diethylenglykol und Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Addukte von N-Diethanolamin.

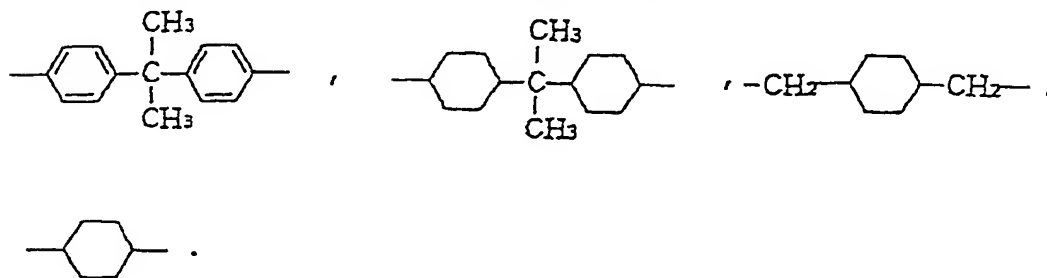
Ein aufgetragener Film mit hoher Festigkeit, hohem Tg und hoher Haltbarkeit kann aufgrund der cyclischen Struktur unter Verwendung dieser Verbindungen erhalten werden. Ferner kann eine ausgezeichnete Löslichkeit in einem Lösungsmittel durch die Einführung von verzweigtem CH<sub>3</sub> erhalten werden, um dadurch eine hohe Dispergierbarkeit zu erhalten.

Der Gehalt der kurzkettigen Diol-Einheiten im Polyurethanharz beträgt bevorzugt 17 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Falls der Gehalt niedriger als 17 Gew.-% ist, ist der aufgetragene Film zu weich, um ausreichende Festigkeit zu erhalten, was zur Reduktion der Ruhehaltbarkeit führt. Wenn der Gehalt höher als 40 Gew.-% ist, wird ferner die Löslichkeit in einem Lösungsmittel erniedrigt, und als Ergebnis wird die Dispergierbarkeit des ferromagnetischen Pulvers tendentiell reduziert, und dadurch neigen die elektromagnetischen Eigenschaften abzunehmen, ebenso wie die Festigkeit der erhaltenen Magnetschicht erniedrigt ist.

Langkettige Diole (d. h. die zweiten Diole) sind Diole mit einem Molekulargewicht von 500 oder mehr, und bevorzugte spezielle Beispiele davon schließen Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Addukte von Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, Bisphenol S und Bisphenol P, Polypropylenglykol, Polyethylenglykol und Polytetramethylenglykol ein. Die durch die folgende Formel (II) dargestellte Verbindung ist besonders bevorzugt.

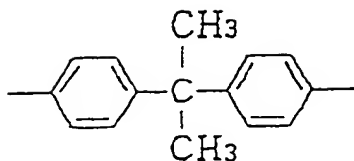


R ist wenigstens ein Vertreter aus den nachfolgenden Gruppen:



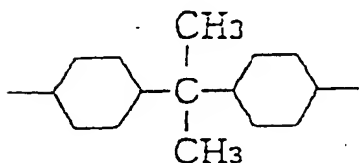
In Formel (II) sind n und m jeweils eine Zahl von 3 bis 24, bevorzugt von 3 bis 20 und besonders bevorzugt von 4 bis 15. Wenn n oder m kleiner als 3 ist, ist die Urethan-Bindungskonzentration erhöht, und die Löslichkeit in einem Lösungsmittel ist reduziert, der aufgetragene Film ist spröde, und ferner sind die Dispergierbarkeit und die Haltbarkeit erniedrigt. Wenn n oder m größer als 24 ist, wird der aufgetragene Film zu weich, und die Ruhehaltbarkeit ist erniedrigt.

Im durch die Formel (II) dargestellten langkettigen Diol (d. h. dem zweiten Diol) wird R bevorzugt durch die folgende Formel (i) oder (ii) dargestellt.



(i)

5



(ii)

10

15

R wird besonders bevorzugt durch Formel (i) dargestellt.

Im durch die Formel (i) dargestellten langkettigen Diol (d. h. im zweiten Diol) stellt X bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe dar, besonders bevorzugt eine Methyl-Gruppe. Hierin sind alle X, die durch n oder m in Klammern gesetzt sind, nicht immer die gleichen. Wenn z. B. n 2 ist, können zwei X-Gruppen Wasserstoffatome oder Methyl-Gruppen sein, oder eines der zwei X-Gruppen kann ein Wasserstoffatom und das andere kann eine Methyl-Gruppe sein.

20

Weil die in der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt verwendeten Polyurethanharze eine cyclische Struktur haben, können sie eine hohe Festigkeit und ausgezeichnete Haltbarkeit sicherstellen, und sie können ferner eine ausgezeichnete Löslichkeit in einem Lösungsmittel und hohe Dispergierbarkeit besitzen, da sie die  $\text{CH}_3$ -Verzweigungen von eingeführtem Propylen besitzen.

25

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) des langkettigen Diols (d. h. des zweiten Diols) beträgt 500 bis 5 000. Wenn das Gewichtsmittel des Molekulargewichts 5 000 übersteigt, wird die Festigkeit des aufgetragenen Films erniedrigt, und der Film wird zu weich, wodurch als Ergebnis die Haltbarkeit verringert wird. Deshalb wird das bevorzugte Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 700 und 3 000 ausgewählt.

30

Der Gehalt der eine Ether-Gruppe enthaltenden langkettigen Diol-Einheiten beträgt bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanharz. Wenn der Gehalt geringer als 10 Gew.-% ist, ist die Löslichkeit des Harzes in einem Lösungsmittel erniedrigt, was zu einer Reduzierung der Dispergierbarkeit führt. Wenn der Gehalt andererseits größer als 50 Gew.-% ist, ist die Festigkeit des aufgetragenen Films erniedrigt, und als Ergebnis ist die Haltbarkeit reduziert. Der Gehalt der in den langkettigen Diol-Einheiten enthaltenen Ether-Gruppe beträgt bevorzugt 1,0 bis 5,0 mmol, besonders bevorzugt 2,0 bis 4,0 mmol, je Gramm des Polyurethanharzes. Wenn der Gehalt niedriger als 1 mmol/g ist, ist die Adsorbierbarkeit auf magnetischen Pulvern erniedrigt und die Dispergierbarkeit ist reduziert. Wenn der Gehalt andererseits größer als 5,0 mmol/g ist, ist die Löslichkeit in einem Lösungsmittel reduziert, und als Ergebnis ist die Dispergierbarkeit verringert.

35

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) des Polyurethanharzes beträgt bevorzugt 18 000 bis 56 000, besonders bevorzugt 23 000 bis 34 000, und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) beträgt bevorzugt 30 000 bis 100 000, besonders bevorzugt 40 000 bis 60 000. Wenn  $M_n$  und  $M_w$  niedriger als diese Bereiche sind, ist die Festigkeit der Magnetschicht reduziert und deshalb die Haltbarkeit reduziert. Wenn sie andererseits größer als diese Bereiche sind, ist die Löslichkeit des Polyurethanharzes in einem Lösungsmittel reduziert, und deshalb ist die Dispergierbarkeit reduziert.

40

45

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Polyurethanharzes beträgt 0 bis 200°C, bevorzugt 30 bis 150°C und besonders bevorzugt 30 bis 130°C. Wenn  $T_g$  niedriger als 0°C ist, ist die Festigkeit der Magnetschicht bei hohen Temperaturen erniedrigt, und als Ergebnis sind die Haltbarkeit und die Lagerungsbeständigkeit erniedrigt. Wenn  $T_g$  größer als 200°C ist, ist die Kalandrierbarkeit des Harzes erniedrigt, und als Ergebnis sind die elektromagnetischen Eigenschaften verschlechtert.

50

Wenn ein Binder in der Magnetschicht verwendet wird, können Harze auf Vinylchlorid-Basis (z. B. ein Vinylchlorid-Polymer oder -Copolymer, die Vinylchlorid als wiederkehrende Einheit enthalten) in Kombination mit den obigen Polyurethanharzen verwendet werden. Harze auf Vinylchlorid-Basis, die in Kombination verwendet werden können, haben bevorzugt einen Polymerisationsgrad von 200 bis 600, speziell bevorzugt von 250 bis 450. Harze auf Vinylchlorid-Basis, die mit Vinylmonomeren, z. B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid, Acrylnitril etc., copolymerisiert sind, können verwendet werden. Ferner können auch Polyurethanharze in Kombination mit Cellulose-Derivaten, wie Nitrocellulose, einem Acrylharz, einem Polyvinylacetalharz, einem Polyvinylbutyralharz, einem Epoxyharz, einem Phenoxyharz etc., verwendet werden. Diese Harze können allein oder in Kombination verwendet werden.

55

Wenn Polyurethanharze in Kombination mit anderen synthetischen Harzen verwendet werden, beträgt der Gehalt der Polyurethanharze in der Magnetschicht bevorzugt 10 bis weniger als 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis weniger als 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Binders. Wenn der Gehalt der Polyurethanharze niedriger als 10 Gew.-% ist, ist die Löslichkeit in einem Lösungsmittel reduziert, was in einer reduzierten Dispergierbarkeit resultiert.

60

In der vorliegenden Erfindung können Polyisocyanat-Verbindungen, bevorzugt organisches Diisocyanat, als eine Komponente zur Bildung einer Urethan-Bindung der obigen Polyurethanharze oder als Härter zur Vernetzung der Polyurethanharze oder anderer, in Kombination miteinander verwendeter Harze verwendet werden.

65

Beispiele der organischen Diisocyanat-Verbindungen schließen aromatische Diisocyanate, z. B. 2,4-Tolyldiisocyanat, 2,6-Tolyldiisocyanat, Xylol-1,4-diisocyanat, Xylol-1,3-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyletherdiisocyanat, 2-Nitrodiphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,2'-Diphenylpropan-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diphenylpropan-diisocyanat

cyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Naphthyl-1,4-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, 3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-diisocyanat etc., aliphatische Diisocyanate, z. B. Lysindiisocyanat, und alicyclische Diisocyanate, z. B. Isophorondiisocyanat, hydriertes Tolylendiisocyanat, hydriertes Diphenylmethandiisocyanat etc., ein.

Der Gehalt der in der Beschichtung, z. B. der Magnetschicht und der nachfolgend beschriebenen unteren Beschichtung (im folgenden als "untere Schicht" bezeichnet), enthaltenen Polyisocyanat-Verbindung beträgt bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Binders (der Summe der Harzkomponenten und des Härters).

Die Gesamtmenge des Härters, umfassend ein Polyurethanharz und eine Isocyanat-Verbindung, beträgt 50 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Gesamtmenge des Binderharzes.

Wenn die Beschichtung durch Elektronenstrahlbestrahlung gehärtet wird, kann eine Verbindung mit einer reaktiven Doppelbindung, z. B. Urethanacrylat, verwendet werden.

Tg der erfindungsgemäßen Magnetschicht beträgt bevorzugt 30 bis 150°C, besonders bevorzugt 50 bis 120°C.

Die Menge des Binders beträgt im allgemeinen 15 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-Teile, je 100 Gew.-Teile des ferromagnetischen Pulvers. Wie später beschrieben, beträgt die Menge des Binders, wenn eine untere Schicht aufgebracht ist, im allgemeinen 5 bis 35 Gew.-Teile, bezogen auf das nicht-magnetische Pulver oder weichmagnetische Pulver.

Beispiele von Ruß zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen Ofenruß für Kautschuke, thermischen Ruß für Kautschuke, Ruß zum Färben, Acetylenruß etc. ein. Der Ruß zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung hat bevorzugt eine spezifische Oberfläche ( $S_{BET}$ ) von 5 bis 500 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Absorption von 10 bis 400 ml/100 g, eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 300 nm, einen pH von 2 bis 10, einen Wassergehalt von 0,1 bis 10% und eine Klopfichte von 0,1 bis 1 g/ml. Spezielle Beispiele des Rußes zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen BLACKPEARLES 2000, 1300, 1000, 900, 800 und 700 und VULCAN XC-72 (hergestellt von Cabot Co.), #80, #60, #55, #50 und #35 (hergestellt von Asahi Carbon Co.), #2400B, #2300, #900, #1000, #30, #40 und #10B (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corp.) und CONDUCTEX SC, RAVENS 150, 50, 40 und 15 (hergestellt von Columbia Carbon Co., Ltd.) ein. Der Ruß zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann zuvor mit einem Dispergiermittel behandelt werden, kann mit einem Harz gepfropft werden, oder ein Teil dessen Oberfläche kann vor der Verwendung graphitiert werden. Der Ruß kann in einem Binder vor der Zugabe zur magnetischen Beschichtungslösung dispergiert werden. Der Ruß kann allein oder in Kombination verwendet werden. Der Ruß wird bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des ferromagnetischen Pulvers, verwendet. Der Ruß kann verschiedene Funktionen erfüllen, wie die Verhinderung statischer Aufladungen, die Reduktion des Reibungskoeffizienten, das Verleihen von lichtabschirmenden Eigenschaften und die Verbesserung der Filmfestigkeit. Solche Funktionen variieren in Abhängigkeit von der Art des zu verwendenden Rußtyps. Entsprechend ist es natürlich in der vorliegenden Erfindung möglich, die Arten der zur Magnetschicht und der nachfolgend beschriebenen unteren Schicht hinzuzufügenden Rußarten auszuwählen und festzulegen, ebenso wie deren entsprechende Mengen und Kombinationen aufgrund der oben erwähnten unterschiedlichen Eigenschaften, wie Korngröße, der Ölabsorptionsmenge, elektrischer Leitfähigkeit und pH-Wert. Bezüglich des Rußes zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann z. B. auf die Offenbarung in "Handbook of Carbon Blacks" (herausgegeben durch Carbon Black Association of Japan) verwiesen werden.

Die erfindungsgemäße Magnetschicht enthält bevorzugt ein Schleifmittel. Als in der vorliegenden Erfindung verwendbares Schleifmittel können alle bekannten Materialien allein oder in Kombination verwendet werden, die im wesentlichen eine Mohs'sche Härte von 6 oder mehr haben. Beispiele für solche Schleifmittel schließen z. B.  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit einer  $\alpha$ -Konvertierung von 90% oder mehr,  $\beta$ -Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Chromoxid, Ceroxid,  $\alpha$ -Eisenoxid, Korund, künstlichen Diamant, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Titancarbid, Titanoxid, Siliciumdioxid und Bornitrid ein. Darunter sind  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Chromoxid,  $\alpha$ -Eisenoxid und künstlicher Diamant bevorzugt. Aus diesen Schleifmitteln zusammengesetzte Verbundstoffe (die durch Oberflächenbehandlung mit anderen Schleifmitteln erhaltenen) können ebenfalls verwendet werden. Andere Verbindungen oder Elemente als die Hauptkomponente sind häufig in den Schleifmitteln enthalten, aber der beabsichtigte Effekt kann erreicht werden, soweit der Gehalt der Hauptkomponente 90% oder mehr beträgt. Schleifmittel haben bevorzugt eine Teilchengröße von 0,01 bis 2  $\mu$ m. Falls erwünscht, können mehrere Schleifmittel mit jeweils unterschiedlicher Korngröße kombiniert werden, oder ein einzelnes Schleifmittel mit einer breiten Korngrößenverteilung kann eingesetzt werden, um den gleichen Effekt wie eine Kombination zu erreichen. Bevorzugt zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Schleifmittel mit einer Klopfichte von 0,3 bis 2 g/ml, einem Wassergehalt von 0,1 bis 5%, einem pH-Wert von 2 bis 11 und einer spezifischen Oberfläche ( $S_{BET}$ ) von 1 bis 30 m<sup>2</sup>/g.

Die Form der in der vorliegenden Erfindung zu verwenden Schleifmittel kann eine beliebige nadelförmige, kugelförmige oder würfelförmige Form sein. Bevorzugt hat das Schleifmittel eine Form mit teilweisen Kanten, weil dies eine hohe Schleifeigenschaft ergibt. Spezielle Beispiele für die Schleifmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen AKP-20, AKP-30, AKP-50, HIT-50, HIT-60, HIT-70, HIT-80, HIT-80G, HIT-100 (hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.), G5, G7 und S-1 (hergestellt von Nippon Chemical Industrial Co.) und TF-100 und TF-140 (hergestellt von Toda Kogyo Corp.) ein. Es ist natürlich in der vorliegenden Erfindung möglich, unabhängig Arten, Mengen und Kombinationen der zu der nachfolgend beschriebenen unteren Schicht und der Magnetschicht entsprechend dem Verwendungszweck hinzuzufügenden Schleifmittel auszuwählen. Die Schleifmittel können zuvor in einem Binder dispergiert werden, und die resultierende Dispersion kann zur magnetischen Beschichtungslösung hinzugegeben werden. Die Menge der Schleifmittelkörner, die auf der Oberfläche und auf den Kanten der Magnetschicht im erfindungsgemäßen magnetischen Aufzeichnungsmedium vorhanden sind, beträgt bevorzugt 5 Körner/100  $\mu$ m<sup>2</sup> oder mehr.

Als andere Zusatzstoffe, die in der Magnetschicht der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können diejenigen mit einer Gleitwirkung, einem Antistatikeffekt, einem Dispergiereffekt und einem Weichmachereffekt verwendet werden. Beispiele für andere Zusatzstoffe schließen Molybdädisulfid, Wolframdisulfid, Graphit, Bornitrid, Graphitfluorid, Siliconöl, polare Gruppen enthaltende Silicone, Fettsäure-modifizierte Silicone, fluorhaltige Silicone, fluorhaltige Alkohole, fluorhaltige Ester, Polyolefine, Polyglykole, Alkylphosphate und deren Alkalimetallsalze, Alkylsulfate



und deren Alkalimetallsalze, Polyphenylether, fluorhaltige Alkylsulfate und deren Alkalimetallsalze, einbasige Fettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen (die eine ungesättigte Bindung enthalten können oder verzweigt sein können) und deren Metallsalze (z. B. mit Li, Na, K oder Cu), Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen (die eine ungesättigte Bindung enthalten können oder verzweigt sein können), Alkoxyalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Monofettsäureester, Difettsäureester oder Trifettsäureester, die aus einer einbasigen Fettsäure mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen (die eine ungesättigte Bindung enthalten kann oder verzweigt sein kann) und einem Vertreter aus Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaalkoholen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen (die eine ungesättigte Bindung enthalten können oder verzweigt sein können) zusammengesetzt sind, Fettsäureester von Monoalkylethern von Alkylenoxid-Polymeren, Fettsäureamide mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und aliphatische Amine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ein.

Spezielle Beispiele für solche Zusatzstoffe schließen Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Butylstearat, Oleinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaidinsäure, Octylstearat, Amylstearat, Isooctylstearat, Octylmyristat, Butoxyethylstearat, Anhydrosorbitanmonostearat, Anhydrosorbitandistearat, Anhydrosorbitantristearat, Oleylalkohol und Laurylalkohol ein. Zusätzlich schließen andere Zusatzstoffe, die verwendet werden können, nicht-ionische Tenside wie Alkylenoxide, Glycerine, Glycidole oder Alkylphenol-Ethylenoxid-Addukte; kationische Tenside, wie cyclische Amine, Esteramide, quaternäre Ammoniumsalze, Hydantoin-Derivate, heterocyclische Verbindungen, Phosphonium-Verbindungen oder Sulfonium-Verbindungen; anionische Tenside, die eine saure Gruppe, wie Carbon säure, Sulfonsäure oder Phosphorsäure, oder Sulfat-Gruppen oder Phosphat-Gruppen enthalten; und amphotäre Tenside, wie Aminosäuren, Aminosulfonsäuren, Sulfate oder Phosphate von Aminoalkoholen oder Alkylbetaine ein. Die Details dieser Tenside sind in "Handbook of Surfactants" (veröffentlicht von Sangyo Tosho Publishing Co., Japan) beschrieben. Diese Gleitmittel und Antistatikmittel brauchen nicht immer 100% rein zu sein und können Verunreinigungen, wie Isomere, nicht-reagierte Stoffe, Nebenprodukte, Zersetzungsprodukte und Oxide, zusätzlich zur Hauptkomponente enthalten. Der Gehalt solcher Verunreinigungen beträgt jedoch bevorzugt 30% oder weniger, besonders bevorzugt 10% oder weniger.

Die Arten und Mengen dieser in der nachfolgend beschriebenen unteren Schicht und Magnetschicht zu verwendenden Gleitmittel und Tenside können zweckgemäß geeignet ausgewählt werden. Z.B. können die untere Schicht und die Magnetschicht getrennt unterschiedliche Fettsäuren mit einem jeweils unterschiedlichem Schmelzpunkt enthalten, um das Ausschwitzen der Fettsäuren an die Oberfläche zu verhindern, oder sie können unterschiedliche Ester mit einem jeweils unterschiedlichen Siedepunkt oder unterschiedlicher Polarität enthalten, um das Ausschwitzen der Ester an die Oberfläche zu verhindern. Ebenfalls werden die in der unteren Schicht und der Magnetschicht zu verwendenden Tensidmengen so eingestellt, daß die Beschichtungsstabilität verbessert wird, oder die Tensidmenge in der unteren Schicht wird erhöht, um die Gleitwirkung deren Oberfläche zu verbessern. Die Beispiele sind keineswegs darauf beschränkt.

Alle oder ein Teil der in der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Zusatzstoffe können zur magnetischen Beschichtungslösung in jedem Schritt der Herstellung hinzugegeben werden. Z.B. können die Zusatzstoffe mit einem ferromagnetischen Pulver vor dem Knetschritt vermischt werden, während des Knetschritts eines ferromagnetischen Pulvers, eines Binders und eines Lösungsmittels hinzugegeben werden, können während des Dispergierschritts hinzugegeben werden, können nach dem Dispergierschritt hinzugegeben werden oder können direkt vor dem Beschichten hinzugegeben werden. Zweckgemäß gibt es einen Fall, durch den das Ziel erreicht werden kann, indem alle oder ein Teil der Zusatzstoffe gleichzeitig mit oder nacheinander nach dem Auftragen der Magnetschicht aufgetragen werden. Zweckentsprechend können die Gleitmittel auf die Oberfläche der Magnetschicht nach der Kalanderbehandlung oder nach Beendigung des Längsschneidens aufgetragen werden.

Beispiele für handelsübliche Gleitmittel, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, Rizinusöl-gehärtete Fettsäure, NAA-42, NAA-44, Cation SA, Cation MA, Cation AB, Cation BB, Nymeen L-201, Nymeen L-202, Nymeen S-202, Nonion E-208, Nonion P-208, Nonion S-207, Nonion K-204, Nonion NS-202, Nonion NS-210, Nonion HS-206, Nonion L-2, Nonion S-2, Nonion S-4, Nonion O-2, Nonion LP-20R, Nonion PP-40R, Nonion SP-60R, Nonion OP-80R, Nonion OP-85R, Nonion LT-221, Nonion ST-221, Nonion OT-221, Monogri MB, Nonion DS-60, Anon BF, Anon LG, Butylstearat, Butyllaurat und Erucasäure (hergestellt von Nippon Oils and Fats Co.); Oleinsäure (hergestellt von Kanto Chemical Co.); FAL-205 und FAL-123 (hergestellt von Takemoto Oils and Fats Co.); Enujerubu LO, Enujerubu IPM und Sansosyzer E4030 (hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.); TA-3, KF-96, KF-96L, KF-96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF907, KF851, X-22-819, X-22-822, KF905, KF700, KF393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910 und KF-3935 (hergestellt Shin-Etsu Chemical Co.); Armide P, Armide C und Armoslip CP (hergestellt von Lion Ahmer Co., Ltd.); Duomin TDO (hergestellt von Lion Corp.); BA-41G (hergestellt von The Nisshin Oil Mills, Ltd.); Profan 2012E, Newpole PE61, Ionet MS-400, Ionet MO-200, Ionet DL-200, Ionet DS-300, Ionet DS-1000 und Ionet DO-200 (hergestellt von Sanyo Chemical Industries Ltd.) ein.

Die in der Magnetschicht oder anderen Schichten zum Zeitpunkt der Beschichtung zu verwendenden organischen Lösungsmittel können in beliebigen Anteilen verwendet werden. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel schließen Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron, Tetrahydrofuran; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutylalkohol, Isopropylalkohol und Methylcyclohexanol; Ester, wie Methylacetat, Butylacetat, Isobutylacetat, Isopropylacetat, Ethylacetat und Glykolether, wie Glykoldimethylether, Glykolmonoethylether und Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cresol und Chlorbenzol; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Ethylenchlorhydrin und Dichlorbenzol; N,N-Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Hexan ein. Die organischen Lösungsmittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung brauchen nicht notwendigerweise 100% rein zu sein und können zusätzlich zur Hauptkomponente Verunreinigungen enthalten, wie Isomere, nicht-umgesetzte Stoffe, Nebenprodukte, Zersetzungsprodukte, Oxide und Wasser. Jedoch beträgt der Gehalt solcher Verunreinigungen bevorzugt 30% oder weniger, besonders bevorzugt 10% oder weniger. Die Arten der in der Magnetschicht und der unteren

ren Schicht zu verwendenden organischen Lösungsmittel sind bevorzugt die gleichen. Deren Gehalte können variiert werden. Z.B. wird ein Lösungsmittel mit einer hohen Oberflächenspannung (z. B. Cyclohexanon oder Dioxan) in der unteren Schicht verwendet, um die Beschichtungsstabilität zu verbessern. Speziell ist es wesentlich, daß das arithmetische Mittel der Oberflächenspannung der Lösungsmittelzusammensetzung der Magnetschicht höher ist als das der unteren Schicht. Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit ist die Polarität bevorzugt in einem gewissen Maß hoch. Es ist bevorzugt, daß ein Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätszahl von 15 bis 20 in einer Menge von 50 Gew.-% oder mehr der Lösungsmittelzusammensetzung enthalten ist. Der Löslichkeitsparameter beträgt bevorzugt 8 bis 11.

Die Form des erfindungsgemäßen, teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmediums ist im wesentlichen frei wählbar, z. B. ein Band, eine Scheibe, eine Bahn oder eine Karte.

Die Schichtstruktur des erfindungsgemäßen, teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmediums kann frei wählbar sein, solange die Struktur grundsätzlich einen Träger mit einer darauf aufgetragenen Magnetschicht umfaßt. Z.B. umfaßt die Struktur einen Träger mit allein einer Magnetschicht darauf, oder es kann als Beispiel eine Struktur angegeben werden, die eine Magnetschicht und einen Träger mit einer dazwischen angebrachten unteren Schicht umfaßt. Speziell können als Beispiele eine Struktur, die eine einzelne Magnetschicht umfaßt, eine Mehrschichtstruktur, die eine Mehrzahl von Magnetschichten umfaßt, und eine Mehrschichtstruktur, die eine Magnetschicht und eine Nichtaufzeichnungsschicht umfaßt, angegeben werden. Hier bedeutet Magnetschicht eine Schicht, die ein ferromagnetisches Pulver enthält und durch Magnetismus Aufzeichnen/Wiedergeben kann, und Nichtaufzeichnungsschicht bedeutet eine im wesentlichen kein ferromagnetisches Pulver enthaltende Schicht, d. h. eine nicht-magnetische Schicht oder eine weichmagnetische Schicht, die gewöhnlich ein nicht-magnetisches Pulver oder ein weichmagnetisches Pulver enthalten.

Die Dicke jeder Schicht in der Schichtstruktur ist z. B. wie folgt.

(1) Im Falle einer einzelnen Magnetschicht: 0,2 bis 5  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,5 bis 3  $\mu\text{m}$ .

(2) Im Falle einer Mehrschichtstruktur, wobei die auf die untere Schicht aufgetragene obere Schicht eine Magnetschicht ist.

(a) Wenn die obere Schicht und die untere Schicht Magnetschichten sind:

Obere Schicht: im allgemeinen 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,2 bis 1,5  $\mu\text{m}$ .

Untere Schicht: 0,8 bis 3  $\mu\text{m}$ .

(b) Wenn die obere Schicht eine Magnetschicht und die untere Schicht eine nicht-magnetische Schicht ist:

Obere Schicht: im allgemeinen 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$ ,

bevorzugt 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und

besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$ .

Untere Schicht: 0,8 bis 3  $\mu\text{m}$ .

(c) Wenn die obere Schicht eine Magnetschicht und die untere Schicht eine Weichmagnetschicht ist:

Obere Schicht: im allgemeinen 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$ ,

bevorzugt 0,1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und

besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$ .

Untere Schicht: 0,8 bis 3  $\mu\text{m}$ .

In der vorliegenden Erfindung ist ein bandartiges, teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium mit einer Schichtdicke von 3,0 bis 8,8  $\mu\text{m}$  bevorzugt.

Wenn das erfindungsgemäße, teilchenhaltige magnetische Aufzeichnungsmedium eine Mehrschichtstruktur umfaßt, sind die oben beschriebenen Polyurethanharze bevorzugt wenigstens in der obersten Schicht enthalten, besonders bevorzugt in jeder Schicht enthalten.

Beispiele ferromagnetischer Metallpulver, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen Fe, Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni, Co-Ni-Fe, etc. als einzelne Substanz oder Legierungspulver davon ein. Beispiele für Legierungspulver schließen diejenigen ein, die die folgenden Elemente im Bereich von 20 Gew.-% oder weniger enthalten, bezogen auf die Gesamtmenge der Metallkomponente: Aluminium, Silicium, Schwefel, Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Kupfer, Zink, Yttrium, Molybdän, Rhodium, Palladium, Gold, Zinn, Antimon, Bor, Barium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Silber, Blei, Phosphor, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Tellur oder Bismut. Ferromagnetische Metallpulver können eine kleine Menge Wasser, Hydroxid oder ein Oxid enthalten. Verfahren zur Herstellung von ferromagnetischen Pulvern sind schon wohlbekannt, und ferromagnetische Pulver zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können ebenfalls gemäß den wohlbekannten Verfahren hergestellt werden.

In der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt ferromagnetische Metallpulver, die 10 bis 40 Atom-% Co, 2 bis 20 Atom-% Al und 1 bis 15 Atom-% Y, jeweils bezogen auf Fe, enthalten.

Ferromagnetische Metallpulver haben eine Kristallitgröße von im allgemeinen 80 bis 200 Å, bevorzugt 90 bis 180 Å und besonders bevorzugt 120 bis 170 Å. Die Länge der langen Achse beträgt im allgemeinen 0,04 bis 0,2  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,05 bis 0,13  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 0,06 bis 0,1  $\mu\text{m}$ . Ferromagnetische Metallpulver haben einen pH von bevorzugt 7 oder mehr. Ferromagnetische Metallpulver haben eine Koerzitivkraft (H<sub>c</sub>) von im allgemeinen 1 500 bis 3 000 Oe, bevorzugt von 1 905 bis 2 750 Oe und noch mehr bevorzugt von 2 000 bis 2 300 Oe.

Die Form des ferromagnetischen Metallpulvers ist nicht speziell beschränkt, aber sie ist gewöhnlich eine nadelförmige Form, eine granuläre Form, eine Würfelform, eine Spindelform oder eine Tafelform. Das ferromagnetische Metallpulver mit einer nadelförmigen Form oder einer Spindelform wird besonders bevorzugt verwendet.

Ferromagnetische feine Metallpulver können eine kleine Menge eines Hydroxids oder eines Oxids enthalten. Ferromagnetische feine Metallpulver können durch wohlbekannte Verfahren hergestellt werden, wie ein Verfahren, das die Reduktion eines Compositosalzes einer organischen Säure (hauptsächlich eines Oxalats) mit einem reduzierenden Gas, z. B. Wasserstoff, umfaßt; ein Verfahren, das die Reduktion von Eisenoxid mit einem reduzierten Gas, z. B. Wasserstoff, umfaßt, um Fe oder Fe-Co-Teilchen zu erhalten; ein Verfahren, das die Pyrolyse einer Metallocarbonyl-Verbindung umfaßt; ein Verfahren, das die Zugabe eines Reduktionsmittels, z. B. Natriumborhydrid, eines Hypophosphits oder Hydra-



zin, zu einer wäßrigen Lösung eines ferromagnetischen Metalls umfaßt, um die Reduktion durchzuführen; und ein Verfahren, das die Verdampfung eines Metalls in einem Inertgas von niedrigem Druck umfaßt, um ein feines Pulver zu erhalten. Die so erhaltenen ferromagnetischen Legierungspulver, die einer von verschiedenen wohlbekannten stufenweisen Oxidationsbehandlungen unterzogen werden, können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, z. B. ein Verfahren, das das Eintauchen von Pulvern in ein organisches Lösungsmittel und anschließendes Trocknen umfaßt; ein Verfahren, das das Eintauchen von Pulvern in ein organisches Lösungsmittel und anschließendes Einleiten eines sauerstoffhaltigen Gases umfaßt und Trocknen, um Oxidfilme auf deren Oberflächen zu bilden; und ein Verfahren, das die Bildung von Oxidfilmen auf den Oberflächen der Pulver durch Regulierung des Partialdrucks eines Sauerstoffgases und eines Inertgases ohne Verwendung eines organischen Lösungsmittels umfaßt.

Ferromagnetische Pulver haben bevorzugt ein Nadelförmigkeitsverhältnis von 4 bis 18, besonders bevorzugt von 5 bis 12, und einen Wassergehalt von 0,01 bis 2%. Der Wassergehalt der ferromagnetischen Pulver wird bevorzugt durch Auswahl der Typen der Binder optimiert.

Der pH der ferromagnetischen Pulver wird bevorzugt durch die Kombination mit dem zu verwenden Binder optimiert. Der pH-Bereich beträgt 4 bis 12, bevorzugt 7 bis 10. Lösliche anorganische Ionen (z. B. Na, Ca, Fe, Ni, Sr etc.) sind manchmal in ferromagnetischen Pulvern enthalten, aber die Eigenschaften der ferromagnetischen Pulver sind nicht besonders beeinflusst, wenn der Gehalt 200 ppm oder weniger beträgt.

Ferromagnetische Pulver zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung haben bevorzugt kleine Hohlraumvolumina, und deren Wert beträgt 20 Vol.-% oder weniger, besonders bevorzugt 5 Vol.-% oder weniger.

Die oben beschriebenen Harzkomponenten, Härter und ferromagnetischen Pulver werden geknetet und mit gewöhnlich bei der Herstellung einer magnetischen Beschichtungslösung verwendeten Lösungsmittel dispergiert, z. B. mit Methyl ethylketon, Dioxan, Cyclohexanon, Ethylacetat etc., um eine magnetische Beschichtungslösung zu bilden. Das Kneten und Dispergieren kann gemäß herkömmlichen Verfahren durchgeführt werden.

Eine magnetische Beschichtungslösung kann zusätzlich zu den obigen Komponenten ein Schleifmittel, z. B.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc., ein Antistatikmittel, z. B. Ruß, ein Gleitmittel, z. B. Fettsäure, Fettsäureester, Siliconöl, etc., im allgemeinen verwendete Zusatzstoffe, wie ein Dispergiermittel, oder einen Füllstoff enthalten.

Die untere nicht-magnetische Schicht oder untere Magnetschicht, für den Fall, daß die vorliegende Erfindung eine Mehrschichtstruktur verwendet, wird unten beschrieben. Die untere Schicht der vorliegenden Erfindung enthält bevorzugt anorganische Pulver. Anorganische Pulver können entweder ein magnetisches Pulver oder ein nicht-magnetisches Pulver sein.

Anorganische Pulver, die in der unteren Schicht der vorliegenden Erfindung enthalten sind, sind bevorzugt nicht-magnetische Pulver. Sie können ausgewählt werden aus den folgenden anorganischen Verbindungen, wie Metalloxid, Metallcarbonat, Metallsulfat, Metallnitrid, Metallcarbid, Metallsulfid, etc. Beispiele für anorganische Verbindungen werden aus den folgenden Verbindungen ausgewählt, und sie können allein oder in Kombination verwendet werden, z. B.  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit einer  $\alpha$ -Koverrierung von 90% oder mehr,  $\beta$ -Aluminiumoxid,  $\gamma$ -Aluminiumoxid,  $\theta$ -Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Chromoxid, Ceroxid,  $\alpha$ -Eisenoxid, Goethit, Korund, Siliciumnitrid, Titancarbid, Titanoxid, Siliciumdioxid, Zinndioxid, Magnesiumoxid, Wolframoxid, Zirkonoxid, Bornitrid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Molybdänsulfid. Von diesen Verbindungen sind besonders bevorzugt Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid und Bariumsulfat, und noch mehr bevorzugt sind Titandioxid und  $\alpha$ -Eisenoxid.

Solche nicht-magnetischen Pulver haben bevorzugt eine Teilchengröße von 3  $\mu\text{m}$  oder weniger. Fall erwünscht, kann eine Mehrzahl von nicht-magnetischen Pulvern mit einer jeweils unterschiedlichen Teilchengröße kombiniert werden, oder ein einzelnes nicht-magnetisches Pulver mit einer breiten Teilchengrößenverteilung kann eingesetzt werden, um die gleiche Wirkung wie eine solche Kombination zu erreichen. Eine besonders bevorzugte Teilchengröße der nicht-magnetischen Pulver beträgt 0,01 bis 0,2  $\mu\text{m}$ . Die nicht-magnetischen Pulver zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung haben eine Klopfdichte von 0,05 bis 2 g/ml, bevorzugt von 0,2 bis 1,5 g/ml; einen Wassergehalt von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,3 bis 1,5 Gew.-%; einen pH-Wert von 2 bis 11, speziell bevorzugt zwischen 7 und 10; eine spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) von 1 bis 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 5 bis 70  $\text{m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt von 10 bis 65  $\text{m}^2/\text{g}$ ; eine Kristallgröße von 0,004 bis 1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 0,04 bis 0,1  $\mu\text{m}$ ; eine Ölabsorptionsmenge unter Verwendung von Dibutylphthalat (DBP) von 5 bis 100 ml/100 g, bevorzugt von 10 bis 80 ml/100 g und besonders bevorzugt von 20 bis 60 ml/100 g; und ein spezifisches Gewicht von 1 bis 12, bevorzugt von 3 bis 6. Die Form der nicht-magnetischen Pulver kann eine nadelförmige, kugelförmige, polyedrische oder tafelförmige Form sein.

Der Glühverlust der nicht-magnetischen Pulver beträgt bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger, im wesentlichen Null ist am meisten bevorzugt. Die oben beschriebenen anorganischen Pulver zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung haben bevorzugt eine Mohssche Härte von 4 bis 12. Der Oberflächenrauheitsfaktor dieser Pulver beträgt bevorzugt 0,8 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,2. Die SA (Stearinsäure) -Absorptionsmenge dieser anorganischen Pulver beträgt bevorzugt 1 bis 20  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , besonders bevorzugt 2 bis 15  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Die Benetzungswärme der in der unteren Schicht enthaltenen nicht-magnetischen Pulver in Wasser von 25°C beträgt bevorzugt 200 bis 600  $\text{erg}/\text{cm}^2$ . Lösungsmittel mit einer Benetzungswärme innerhalb dieses Bereichs können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die angemessene Anzahl von Wassermolekülen auf der Oberfläche bei 100 bis 400°C beträgt 1 bis 10 Moleküle/100  $\text{\AA}^2$ . Der pH des isoelektrischen Punktes in Wasser beträgt bevorzugt 3 bis 9.

Wenigstens ein Teil der Oberfläche dieser nicht-magnetischen Pulver ist bevorzugt mit wenigstens einer Verbindung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZnO}$  bedeckt. Bevorzugt hinsichtlich der Dispergierbarkeit sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , und besonders bevorzugt sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ . Sie können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung kann durch Copräzipitation durchgeführt werden, alternativ kann die Oberflächenbehandlung der zu bedeckenden Teilchen zuerst mit Aluminiumoxid durchgeführt werden und dann die Aluminiumoxid-bedeckte Oberfläche mit Silica umhüllt werden, oder entsprechend dem Zweck umgekehrt. Die die Oberfläche bedeckende Schicht kann eine poröse Schicht sein, falls notwendig, aber eine homogene und dichte Oberfläche ist im allgemeinen bevorzugt.

Spezielle Beispiele für nicht-magnetische Pulver zur Verwendung in der erfindungsgemäßen unteren Schicht schließen Nanotite (hergestellt von Showa Denko Co., Ltd.), HIT-110 und ZA-G1 (her von Sumitomo Chemical Co., Ltd.), DPN-250, DPN-250BX, DPN-245, DPN-270BX, DPB-550BX und DPN-550RX (hergestellt von Toda Kogyo Corp.), Titanoxid TTO-51B, TTO-55A, TTO-55B, TTO-55C, TTO-55S, TTO-55D, SN-100, MJ-7,  $\alpha$ -Eisenoxid E-270, E271 und E300 (hergestellt von Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.), STT-4D, STT-30D, STT-30 und STT-65C (hergestellt von Titan Kogyo Co., Ltd.), MT-100S, MT-100T, MT-150W, MT-500B, MT-600B, MT-100F und MT-500HD (hergestellt von Teika Co., Ltd.), FINEX-25, BF-1, BF-10, BF-20 und ST-M (hergestellt von Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), DEFIC-Y und DEFIC-R (hergestellt von Dowa Mining Co., Ltd.), AS2BM und TiO2P25 (hergestellt von Nippon Aerosil Co., Ltd.), 100A und 500A (hergestellt von Ube Industries Co., Ltd.) und Y-LOP und dessen geglähtes Produkt (hergestellt von Titan Kogyo Co., Ltd.) ein.

Speziell bevorzugte nicht-magnetische Pulver sind Titandioxid und  $\alpha$ -Eisenoxid. Die Herstellung von  $\alpha$ -Eisenoxid (Hämatit) wird wie folgt durchgeführt.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver werden aus nadelförmigen Goethit-Teilchen als Vorstufenteilchen erhalten. Goethit-Teilchen werden durch eines der folgenden gewöhnlichen Verfahren erhalten: (1) ein Verfahren, worin eine wäßrige Alkalihydroxid-Lösung zu einer wäßrigen Eisen(II)-salzlösung in äquivalenter oder größerer Menge hinzugegeben wird, um dadurch eine Suspension zu erhalten, die ein Eisen(II)-hydroxidekolloid enthält, und worin dann ein sauerstoffhaltiges Gas in die erhaltene Suspension bei pH 11 oder mehr und bei 80°C oder weniger eingeleitet wird, um nadelförmige Goethit-Teilchen durch die Oxidationsreaktion zu bilden, (2) ein Verfahren, worin eine wäßrige Eisen(II)-salzlösung mit einer wäßrigen Alkalicarbonat-Lösung umgesetzt wird, um dadurch eine FeCO<sub>3</sub>-haltige Suspension zu erhalten, und worin dann ein sauerstoffhaltiges Gas in die erhaltene Suspension eingeleitet wird, um spindelförmige Goethit-Teilchen durch die Oxidationsreaktion zu erhalten, (3) ein Verfahren, worin eine wäßrige Alkalihydroxid-Lösung oder eine wäßrige Alkalicarbonat-Lösung zu einer wäßrigen Eisen(II)-salzlösung in äquivalenter oder geringerer Menge hinzugegeben wird, wodurch eine wäßrige Eisen(II)-salzlösung erhalten wird, die ein Eisen(II)-hydroxidekolloid enthält, und worin dann ein sauerstoffhaltiges Gas in die erhaltene wäßrige Eisen(II)-salzlösung eingeleitet wird, um nadelförmige Goethit-Kristallkeimteilchen durch die Oxidationsreaktion zu erhalten, worin danach eine wäßrige Alkalicarbonat-Lösung zur wäßrigen Eisen(II)-salzlösung, die die nadelförmigen Goethit-Kristallkeimteilchen enthält, in äquivalenter oder höherer Menge, bezogen auf Fe<sup>2+</sup> in der wäßrigen Eisen(II)-salzlösung, hinzugegeben wird, und worin dann wieder ein sauerstoffhaltiges Gas in die wäßrige Eisen(II)-salzlösung eingeleitet wird, um die nadelförmigen Goethit-Kristallkeimteilchen wachsen zu lassen, und (4) ein Verfahren, worin eine wäßrige Alkalihydroxid-Lösung oder eine wäßrige Alkalicarbonat-Lösung zu einer wäßrigen Eisen(II)-salzlösung in äquivalenter oder geringerer Menge hinzugegeben wird, wodurch eine wäßrige Eisen(II)-salzlösung erhalten wird, die ein Eisen(II)-hydroxidekolloid enthält, und worin dann ein sauerstoffhaltiges Gas in die erhaltene wäßrige Eisen(II)-salzlösung eingeleitet wird, um nadelförmige Goethit-Kristallkeimteilchen durch die Oxidationsreaktion zu bilden, und worin danach die nadelförmigen Goethit-Kristallkeimteilchen in einer sauren oder neutralen Umgebung wachsen gelassen werden.

Ferner können unterschiedliche Arten von Elementen, wie Ni, Zn, P oder Si, die im allgemeinen zu Reaktionslösung während der Goethit-Teilchen-bildenden Reaktion zur Verbesserung der Eigenschaften des Teilchenpulvers hinzugegeben werden, enthalten sein.

Nadelförmige  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchen können durch Entwässerung von nadelförmigen Goethit-Teilchen, die die Vorstufenteilchen sind, im Bereich von 200 bis 500°C und weiterhin, falls erforderlich, Glühen der Teilchen durch Wärmebehandlung bei 350 bis 800°C erhalten werden.

Ein Sinterhemmstoff, wie P, Si, B, Zr oder Sb, kann auf die Oberfläche der zu entwässernden oder zu glühenden nadelförmigen Goethit-Teilchen aufgebracht werden.

Der Grund, warum das Glühen durch Wärmebehandlung bei 350 bis 800°C durchgeführt wird, ist der, daß es bevorzugt ist, die Lücken, die auf der Oberfläche der durch die Entwässerung erhaltenen nadelförmigen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchen aufgetreten sind, durch Schmelzen der äußeren Oberfläche der Teilchen zu füllen, um glatte Oberflächen zu erhalten.

Das  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchenpulver zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann durch Dispergieren von durch Entwässerung oder Glühen erhaltenen nadelförmigen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchen in einer wäßrigen Lösung zur Herstellung einer Suspension, Zugabe von Al-Verbindungen und Einstellen des pH, Bedecken der Oberfläche der nadelförmigen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchen mit den oben beschriebenen Zusatzstoffen, Filtrieren, Waschen, Trocknen, Pulverisieren und, falls erforderlich, Durchführen anderer Behandlungen, wie Entlüftung, Verdichtung und dgl., erhalten werden. Aluminiumsalz, wie Aluminiumacetat, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid und Aluminiumnitrid, und Alkalialuminat, wie Natriumaluminat, können als Aluminium-Verbindung verwendet werden. In diesem Fall beträgt die Zugabemenge der Al-Verbindungen 0,01 bis 50 Gew.-% als Al und bezogen auf das  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver. Wenn der Gehalt weniger als 0,01 Gew.-% beträgt, ist die Dispergierung im Bindeharz unzureichend, und falls er 50 Gew.-% überschreitet, wechselwirken die Al-Verbindungen, die um die Oberflächen der Teilchen herum suspendiert sind, nachteilig miteinander. Das anorganische nicht-magnetische Pulver zur Verwendung in der erfindungsgemäßen unteren Schicht kann mit ein oder zwei oder mehreren Vertretern aus P, Ti, Mn, Ni, Zn, Zr, Sn und Sb ebenso wie einer Si-Verbindung und zusammen mit Al-Verbindungen bedeckt werden. Der Gehalt dieser zusammen mit den Al-Verbindungen verwendeten Verbindungen beträgt jeweils 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchenpulver. Wenn der Gehalt weniger als 0,01 Gew.-% beträgt, kann die Verbesserung der Dispergierbarkeit durch die Zugabe kaum erhalten werden, und wenn er 50 Gew.-% überschreitet, wechselwirken die Al-Verbindungen, die um die Oberflächen der Teilchen herum suspendiert sind, nachteilig miteinander.

Das Herstellungsverfahren von Titandioxid ist wie folgt. Das Herstellungsverfahren von Titandioxid umfaßt hauptsächlich ein Schwefelsäureverfahren und ein Chlorverfahren. Ein Schwefelsäureverfahren umfaßt das Auslaugen von Roherzen von Ilmenit und die Extraktion von Ti und Fe als Sulfat. Eisensulfat wird durch Kristallisationsabtrennung entfernt, das resultierende Titanylsulfat wird durch Filtration gereinigt, wasserhaltiges Titanoxid wird durch thermische Hydrolyse ausgefällt, das ausgefallte Produkt wird filtriert und gewaschen, Verunreinigungen werden durch Waschen entfernt, und dann wird ein Teilchengrößen-einstellendes Mittel hinzugegeben und bei 80 bis 1 000°C gegläht, wodurch Roh titanoxid erhalten wird. Der Rutil-Typ und der Anatas-Typ werden durch die Art des bei der Hydrolyse hinzugegebenen Keimbildners getrennt. Dieses Roh titanoxid wird pulverisiert, gesiebt und oberflächenbehandelt. Im Chlor-Ver-

fahren werden natürlicher Rutil und synthetischer Rutil als Roherze verwendet. Die Erze werden in einem Hochtemperatur-Reduktionszustand chloriert, Ti wird zu  $TiCl_4$  und Fe wird zu  $FeCl_2$ , und das durch Abkühlen verfestigte Eisenoxid wird vom flüssigen  $TiCl_4$  abgetrennt. Das erhaltene Roh- $TiCl_4$  wird durch Fraktionierung gereinigt, dann wird ein Keimbildner hinzugegeben und sofort mit Sauerstoff umgesetzt, wodurch Rottitanoxid erhalten wird. Das Endbearbeitungsverfahren, um dem im Oxidationszersetzungsverfahren gebildeten Rottitanoxid die Pigmenteigenschaft zu verleihen, ist das gleiche wie im Schwefelsäureverfahren.

Nachdem das obige Titanoxidmaterial trocken gemahlen wurde, werden Wasser und ein Dispergiernittel hinzugegeben, die Körner werden naß gemahlen, und raue Körner werden mittels einer Trennschleuder der Größe nach aufbereitet. Anschließend wird eine feine Kornaufschlämmung in ein Oberflächenbehandlungsbad gegeben, und die Oberflächenbedeckung mit einem Metallhydroxid wird hier durchgeführt. Zuerst wird eine vorher festgelegte Menge einer wäßrigen Lösung von Salzen, wie Al, Si, Ti, Zr, Sb, Sn und Zn, in den Tank hinzugegeben, Säure oder Alkali wird zur Neutralisation der Lösung hinzugegeben, und die Oberflächen der Titanoxid-Teilchen werden mit dem hergestellten wasserhaltigen Oxid bedeckt. Die als Nebenprodukte anfallenden wasserlöslichen Salze werden durch Dekantieren, Filtrieren und Waschen entfernt, der pH der Aufschlämmung wird schließlich eingestellt, und die Aufschlämmung wird filtriert und mit reinem Wasser gewaschen. Der gewaschene Kuchen wird unter Verwendung eines Sprühtrockners oder Bandtrockners getrocknet. Das getrocknete Produkt wird schließlich mit einer Strahlmühle gemahlen, wodurch das Produkt erhalten wird. Neben dem Wassersystem ist es auch möglich, die Oberflächenbehandlung durch Einleiten von  $AlCl_3$ - und  $SiCl_4$ -Dampf in das Titanoxidpulver und anschließendes Hindurchleiten von Wasserdampf zur Durchführung der Oberflächenbehandlung mit Al und Si durchzuführen. Hinsichtlich des Herstellungsverfahrens von Pigmenten danach kann auf G. D. Parfitt und K. S. W. Sing, Characterization of Powder Surfaces, Academic Press (1976), verwiesen werden.

Durch die Einarbeitung von Ruß in die untere nicht-magnetische Schicht kann eine gewünschte Mikrohärt nach Vickers zusätzlich zu den wohlbekannten Wirkungen der Reduktion von Rs und dem Lichtdurchlaßgrad erhalten werden.

Die Mikrohärt nach Vickers der unteren nicht-magnetischen Schicht beträgt im allgemeinen 25 bis 60 kg/mm<sup>2</sup>, bevorzugt 30 bis 50 kg/mm<sup>2</sup>, zur Regulierung der Kopfberührung. Die Messung der Mikrohärt nach Vickers wird mittels eines Dünnschicht Härtemeßgerätes HMA-400, hergestellt von NEC Co., Ltd., durchgeführt, das eine aus Diamant hergestellte, dreiseitige Pyramidenadel mit einem Kantenwinkel von 80° und einem Spitzenradius von 0,1 µm verwendet, die an der Spitze des Stempels angebracht ist. Der Lichtdurchlaßgrad wird so standardisiert, daß die Absorption von Infrarotlicht der Wellenlänge 900 nm oder ähnlich im allgemeinen 3% oder weniger beträgt, z. B. sollte die Absorption für VHS 0,8% oder weniger sein. Ofenruß für Kautschuke, thermischer Ruß für Kautschuke, Ruß zur Färbung, Acetylenruß etc. können dafür verwendet werden.

Der Ruß zur Verwendung in der erfindungsgemäßen nichtmagnetischen Schicht hat eine spezifische Oberfläche ( $S_{BET}$ ) von 100 bis 500 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 150 bis 400 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Absorption von 20 bis 400 ml/100 g, bevorzugt von 30 bis 200 ml/100 g, eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 80 µm, bevorzugt von 10 bis 50 µm und besonders bevorzugt von 10 bis 40 µm, einen pH von 2 bis 10, einen Wassergehalt von 0,1 bis 10% und eine Klopfdichte von 0,1 bis 1 g/ml. Spezielle Beispiele der Ruße zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen BLACKPEARLES 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880 und 700 und VULCAN XC-72 (hergestellt von Cabot Co.), #3050B, #3150B, #3250B, #3750B, #3950B, #950, #650B, #970B und #850B, MA-600 (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corp.), CONDUCTEX SC, RAVENS 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255 und 1250 (hergestellt von Columbia Carbon Co., Ltd.) und Ketjen Black BC (hergestellt von Akzo Co., Ltd.) ein. Der Ruß zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann zuvor mit einem Dispergiernittel oberflächenbehandelt werden, kann mit einem Harz gepfropft werden, oder ein Teil seiner Oberfläche kann vor der Verwendung graphitiert werden. Der Ruß kann vor der Zugabe zur magnetischen Beschichtungslösung in einem Binder dispergiert werden. Ruß kann innerhalb eines Bereichs, der 50 Gew.-%, bezogen auf die obigen anorganischen Pulver, nicht überschreitet und 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nicht-magnetischen Schicht, nicht überschreitet. Ruß kann einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Hinsichtlich der Ruße zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung kann z. B. auf die Offenbarung in "Handbook of Carbon Blacks" (herausgegeben durch Carbon Black Association of Japan) verwiesen werden.

Organische Pulver können zweckentsprechend in der unteren Schicht verwendet werden. Beispiele für solche organischen Pulver schließen ein Acrylsäureharzpulver, ein Benzoguanaminharzpulver, ein Melaminharzpulver und ein Phthalocyaninpigment ein. Zusätzlich können ein Polyolefinharzpulver, ein Polyesterharzpulver, ein Polyamidharzpulver, ein Polyimidharzpulver und ein Polyethylenfluoridharzpulver auch verwendet werden. Deren Herstellungsverfahren sind in JP-A-62-18564 und JP-A-60-255827 offenbart (der hier verwendete Begriff "JP-A" bedeutet "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung").

Eine Unterschicht wird in einem gewöhnlichen magnetischen Aufzeichnungsmedium zum Zwecke der Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen dem Träger und der Magnetschicht oder der unteren nicht-magnetischen Schicht angebracht. In einem Lösungsmittel lösliche Polyester werden für diesen Zweck verwendet, und die Dicke beträgt im allgemeinen 0,5 µm oder weniger.

Binder, Gleitmittel, Dispergiernittel, Zusatzstoffe, Lösungsmittel, Dispergiervfahren etc., die in der Magnetschicht verwendet werden, können in der unteren Schicht verwendet werden. Insbesondere hinsichtlich der Mengen und der Arten der Binder, der Zusatzstoffe und der Mengen und Arten der Dispergiernittel können wohlbekannte Verfahren des Standes der Technik hinsichtlich der Magnetschicht auf die untere Schicht angewendet werden.

Thermoplastische Harze mit einer Glasübergangstemperatur von -100 bis 150°C, einem Zahlenmittel des Molekulargewicht von 1 000 bis 200 000, bevorzugt von 10 000 bis 100 000, einem Polymerisationsgrad von etwa 50 bis 1 000, können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Beispiele dafür schließen Polymere oder Copolymere, die die folgenden Verbindungen als Struktureinheit enthalten, ein, z. B. Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylalkohol, Maleinsäure, Acrylsäure, Acrylat, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Methacrylat, Styrol, Butadien, Ethylen, Vinylbutyral, Vinylacetal, Vinylether etc., und Polyurethanharze und verschiedene Gummiharze.

Beispiele für warmhärtbare Harze und Reaktivharze, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen

Phenolharze, Epoxyharze, Polyurethanharze vom härtbaren Typ, Harnstoffharze, Melaminharze, Alkydharze, Acrylreaktivharze, Formaldehydharze, Siliconharze, Epoxy-Polyamidharze, Mischungen von Polyesterharz und Isocyanatvorpolymerisat, Mischungen von Polyesterpolyol und Polyisocyanat und Mischungen von Polyurethan und Polyisocyanat ein. Die Details für diese Harze sind in "Plastic Handbook", Asakura Shoten, beschrieben. Es ist ebenfalls möglich, bekannte Harze vom Elektronenstrahl-härtbaren Typ in der unteren Beschichtung oder einer oberen Magnetschicht zu verwenden.

Diese Harze können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Beispiele für bevorzugte Kombinationen schließen wenigstens einen Vertreter aus Vinylchloridharzen, Vinylchlorid-Vinylacetatharzen, Vinylchlorid-Vinylacetat-Vinylalkoholharzen und Vinylchlorid-Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit Polyurethanharzen, oder Kombinationen dieser Harze mit Polyisocyanat ein. Als Polyurethanharze können diejenigen mit wohlbekannten Strukturen verwendet werden, z. B. Polyesterpolyurethan, Polyetherpolyurethan, Polyetherpolyesterpolyurethan, Polycarbonatpolyurethan, Polyesterpolycarbonatpolyurethan, Polycaprolactonpolyurethan, Polyolefinpolyurethan, etc. Diejenigen Polyurethanharze mit einer cyclischen Struktur und einer Ether-Gruppe sind besonders bevorzugt. Bevorzugt werden wenigstens eine oder mehrere polare Gruppen aus den folgenden Gruppen in den obigen Binder durch Copolymerisation oder Additionsreaktion zwecks weiterer Verbesserung der Dispergierbarkeit und der Haltbarkeit eingearbeitet, z. B.  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{M}$ ,  $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ ,  $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$  (worin M ein Wasserstoffatom oder eine Alkalimetallsalzgruppe darstellt),  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NR}^2$ ,  $-\text{N}^+\text{R}^3$  (R stellt eine Kohlenwasserstoff-Gruppe dar), eine Epoxy-Gruppe,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CN}$ , Sulfobetain, Phosphobetain oder Carboxybetain. Der Gehalt der polaren Gruppe beträgt etwa  $10^{-1}$  bis  $10^{-8}$  mol/g, bevorzugt  $10^{-2}$  bis  $10^{-6}$  mol/g.

Spezielle Beispiele der Binder zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen VAGH, VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, YXSG, PKHH, PKHJ, PKHC und PKFE (hergestellt von Union Carbide Co., Ltd.), MPR-TA, MPR-TA5, MPR-TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS, MPR-TM und MPR-TAO (hergestellt von Nisshin Chemical Industry Co., Ltd.), 1000W, DX80, DX81, DX82, DX83 und 100FD (hergestellt von Electro Chemical Industry Co., Ltd.), MR-104, MR-105, MR-110, MR-100 und 400X-110A (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.), Nippollan N2301, N2302 und N2304 (hergestellt von Nippon Polyurethane Co., Ltd., Japan), Pandex T-5105, T-R3080, T-5201, Burnock D-400, D-210-80, Crisvon 6109 und 7209 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.) Vylon UR8200, UR8300, RV530 und RV280 (hergestellt von Toyobo Co., Ltd., Japan), Daipheramin 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022 und 7020 (hergestellt von Dainichi Seika K.K.), MX5004 (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corp.), Sunprene SP-150 und TIM-3003 (hergestellt von Sanyo Chemical Industries Co. Ltd.), Salan F310 und F210 (hergestellt von Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) etc. ein. Von diesen sind MR-104, MR-110, UR-8200, UR-8300, UR-8700 und Reaktionsprodukte, die Diöle und organisches Diisocyanat als Hauptkomponenten enthalten, bevorzugt, und Polyurethan mit einer cyclischen Struktur und mit einer Ether-Gruppe ist bevorzugt.

Das obige ist eine Erläuterung für den Fall, wenn die untere Schicht eine nicht-magnetische Schicht ist. Spezielle Beispiele für weichmagnetische Pulver, die in der unteren Schicht enthalten sein sollen, schließen granuläres Fe, Ni, granulären Magnetit, Fe-Si, Fe-Al, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Co-Ni, Fe-Al-Co (Sendust)-Legierung, Mn-Zn-Ferrit, Ni-Zn-Ferrit, Mg-Zn-Ferrit, Mg-Mn-Ferrit und die in Akinobu Chikazumi, Physics of Ferromagnetic Substances (letzter Band), Magnetic Properties and Applications. Seiten 368 bis 376. Shoka-bo, Japan (1984), beschriebenen ein.

Diese nicht-magnetischen und weichmagnetischen Pulver werden bevorzugt mit wenigstens einer Verbindung, ausgewählt aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$ , überzogen. Bevorzugt hinsichtlich der Dispergierbarkeit sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , und besonders bevorzugt sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ . Sie können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung kann durch Copräzipitation durchgeführt werden, alternativ kann die Oberflächenbehandlung der zu bedeckenden Teilchen zuerst mit Aluminiumoxid durchgeführt werden und dann die mit Aluminiumoxid bedeckte Oberfläche mit Silica umhüllt werden, oder entsprechend dem Zweck umgekehrt. Die Oberflächendeckschicht kann eine poröse Schicht sein, falls erforderlich, aber eine homogene und dichte Oberfläche ist im allgemeinen bevorzugt.

Die erfindungsgemäße untere Schicht kann auch magnetische Pulver als organisches Pulver enthalten. Magnetische Pulver, die verwendet werden können, schließen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Co-modifiziertes  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Legierungen, die  $\alpha\text{-Fe}$  als Hauptkomponente enthalten, und  $\text{CrO}_2$  ein. Die magnetischen Pulver der unteren Schicht können zweckentsprechend ausgewählt werden, und die Wirkung der vorliegenden Erfindung hängt nicht von der Art der magnetischen Pulver ab. Jedoch werden die Eigenschaften der oberen und unteren Schichten gemäß den entsprechenden Zwecken variiert. Z.B. ist es bevorzugt, Hc der unteren Magnetschicht niedriger als das der oberen Magnetschicht zur Verbesserung der Aufzeichnungseigenschaften bei langen Wellenlängen einzustellen, und es ist effektiv, Br der unteren Magnetschicht höher als das der oberen Magnetschicht zu machen. Daneben können verschiedene Vorteile durch Anpassen herkömmlicher Mehrschichtstrukturen erhalten werden.

Ein erfindungsgemäßer Träger ist bevorzugt ein nicht-magnetischer Kunststoffträger und hat eine Mikrohärt nach Vickers von  $75 \text{ kg/mm}^2$  oder mehr, und wohlbekannt Filme können verwendet werden, z. B. biaxial orientiertes Polyethylenaphthalat, Polyamid, Polyimid, Polyamidimid, aromatisches Polyimid und Polybenzoxazol. Insbesondere ist ein nicht-magnetischer Träger unter Verwendung von aromatischem Polyamid oder Polyethylenaphthalat, die von Toray Industries Inc. als "Aramide" und von Asahi Chemical Industry Co., Ltd., als "Aramica" erhältlich sind, bevorzugt.

Der nicht-magnetische Träger kann zuvor mit einer Koronaentladungsbehandlung, Plasmabehandlung, Haftverstärkungsbehandlung, Wärmebehandlung oder Staubentfernungsbehandlung behandelt werden. Der nicht-magnetische Träger zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung hat einen arithmetischen Oberflächenmittenrauhwert auf der Seite des nicht-magnetischen Trägers, auf der die Magnetschicht aufgetragen ist, von 0,1 nm bis 10 nm, bevorzugt von 0,2 nm bis 6 nm und besonders bevorzugt von 0,5 nm bis 4 nm. Ferner ist es erwünscht, daß der nicht-magnetische Träger zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung nicht nur einen kleinen arithmetischen Oberflächenmittenrauhwert hat, sondern auch frei ist von rauen Hervorhebungen von 1  $\mu\text{m}$  oder mehr auf dessen Oberfläche. Die Oberflächenrauheit des Trägers kann unabhängig gemäß der Größe und Menge des zum Träger hinzuzugebenden Füllstoffs reguliert werden. Beispiele für Füllstoffe, die für diesen Zweck verwendbar sind, schließen Oxide oder Carbonate von Al, Ca, Si oder Ti ebenso wie

organische feine Pulver von organischen Substanzen, wie Acrylatmaterialien und Melaminmaterialien, ein, und sie können entweder kristalloid oder amorph sein. Die Oberflächenrauheit auf der Seite, auf der die Rückschicht aufgetragen ist, ist bevorzugt rauher als die der Seite, auf der die Magnetschicht aufgetragen ist, um sie mit der Laufstabilität verträglich zu machen. Der arithmetische Oberflächenmittenrauhwert der mit der Rückschicht beschichteten Seite beträgt bevorzugt 1 nm oder mehr, besonders bevorzugt 4 nm oder mehr. Die Oberflächenrauheit der mit der Magnetschicht beschichteten Seite und der mit der Rückschicht beschichteten Seite kann unter Verwendung eines Doppelstrukturträgers variiert werden, oder sie kann durch Aufbringen einer Beschichtung variiert werden.

Der nicht-magnetische Träger zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung hat bevorzugt einen F-5-Wert von 10 bis 50 kg/mm<sup>2</sup> in der Bandlaufrichtung und einen F-5-Wert von 10 bis 30 kg/mm<sup>2</sup> in der Bandquerrichtung. Im allgemeinen ist der F-5-Wert in der Maschinenrichtung des Bandes höher als der in dessen Querrichtung. Dieses Verhältnis trifft jedoch nicht für den Fall zu, wo die Querfestigkeit des Bandes besonders erhöht sein soll. Die thermische Schrumpfung bei 100°C für 30 min des nicht-magnetischen Trägers zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung beträgt bevorzugt 3% oder weniger und besonders bevorzugt 1,5% oder weniger, sowohl in der Bandlaufrichtung als auch in der Breitenrichtung, und weiterhin beträgt die thermische Schrumpfung bei 80°C für 30 min bevorzugt 1% oder weniger, besonders bevorzugt 0,5% oder weniger in beiden Richtungen. Die Reißfestigkeit des Trägers beträgt bevorzugt 5 bis 100 kg/mm<sup>2</sup> in beiden Richtungen, und dessen Elastizitätsmodul beträgt bevorzugt 100 bis 2 000 kg/mm<sup>2</sup> in beiden Richtungen. Ferner beträgt der Lichtdurchlaßgrad bei 900 nm bevorzugt 30% oder weniger, besonders bevorzugt 3% oder weniger.

Eine Rückbeschichtung (eine Rückseitenschicht), umfassend anorganische Teilchen und einen Binder, kann auf die rückseitige Oberfläche des Trägers, die der mit der Magnetschicht beschichteten Oberflächenseite gegenüberliegt, aufgebracht werden. Eine Rückbeschichtung ist eine auf die Seite des Trägers aufgetragene Schicht, auf die kein magnetischer Überzug aufgetragen ist. Die Rückschicht wird aufgebracht durch Auftragen einer Beschichtungslösung für eine Rückseitenschicht, umfassend granuläre Komponenten, z. B. ein Schleifmittel und ein Antistatikmittel, und einen in einem organischen Lösungsmittel aufgelösten Binder. Als granuläre Komponenten können verschiedene anorganische Pigmente und Ruß verwendet werden, und einzelne oder Mischungen von verschiedenen Harzen, wie Nitrocellulose, Phenoxharze, Vinylchloridharze, Polyurethanharze, werden als Binder verwendet.

Wenn ein teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium der vorliegenden Erfindung ein bandartiges Medium ist, wird bevorzugt eine Rückseitenschicht aufgebracht.

Darüber hinaus kann eine Klebstoffschicht auf die Beschichtungsoberflächen der magnetischen Beschichtungslösung und eine Rückbeschichtungs-bildende Beschichtungslösung auf den nicht-magnetischen Träger aufgebracht werden.

Das Verfahren zur Herstellung der Magnetschicht-Beschichtungszusammensetzungen zur Verwendung im erfindungsgemäßen magnetischen Aufzeichnungsmedium umfaßt wenigstens einen Knetschritt, einen Dispergierschritt und gegebenenfalls Mischschritte, die vor und/oder nach den Knet- und Dispergierschritten durchgeführt werden. Jeder dieser Schritte kann aus zwei oder mehr einzelnen Stufen zusammengesetzt sein. Materialien, wie ein ferromagnetisches Pulver, ein Binder, Ruß, ein Schleifmittel, ein Antistatikmittel, ein Gleitmittel, ein Lösungsmittel und dgl. zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung, können bei jedem Schritt zu jeder Zeit hinzugegeben werden. Jedes Material kann auf zwei oder mehr Schritte verteilt hinzugegeben werden. Z.B. kann Polyurethan verteilt in einem Knetschritt, einem Dispergierschritt oder einem Mischschritt zur Einstellung der Viskosität nach der Dispergierung hinzugegeben werden. Zum Erreichen des Ziels der vorliegenden Erfindung können die obigen Schritte zum Teil mit herkömmlichen Techniken durchgeführt werden. Jedoch kann zum ersten Mal eine hohe remanente Flußdichte (Br) des teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmediums der vorliegenden Erfindung erhalten werden unter Verwendung starker Knetmaschinen, wie einem kontinuierlichem Knetter oder einem Druckknetter. Wenn ein kontinuierlicher Knetter oder ein Druckknetter verwendet wird, werden alle oder ein Teil der ferromagnetischen Pulver und Binder (bevorzugt 30% oder mehr der gesamten Binder) im Bereich von 15 Teilen bis 500 Teilen je 100 Teilen der ferromagnetischen Pulver knetbehandelt. Einzelheiten dieses Knetens sind in JP-A-1-166338 und US-A-5 300 244 offenbart. Bei der Herstellung einer Magnetschichtlösung, einer Nicht-Magnetschichtlösung und von Schleifmitteln werden bevorzugt Dispergierungsmedien mit einem hohen spezifischen Gewicht verwendet, und Zirkonperlen sind sehr geeignet für diesen Zweck.

Beispiele von Geräten und Verfahren zum Auftragen einer Mehrschichtstruktur wie in der vorliegenden Erfindung sind unten beschrieben.

1. Zuerst wird die untere Beschichtung durch Tiefdruckbeschichtung, Walzenbeschichtung, Klingenbeschichtung oder Extrusionsbeschichtung, die gewöhnlich bei der Auftragung einer magnetischen Beschichtungslösung verwendet werden, aufgetragen, und die obere Magnetschicht wird aufgetragen, während die untere Beschichtung noch naß ist, mittels des in US-A-4 480 583, US-A-4 681 062 und US-A-5 302 206 offenbarten Extrusionsbeschichtungsgeräts vom Trägerdrucktyp.

2. Die obere Schicht und die untere Schicht werden beinahe gleichzeitig aufgetragen unter Verwendung des in US-A-4 854 262, US-A-5 072 688 und US-A-5 302 206 offenbarten Streichkopfs, der mit zwei Schlitzten zur Zufuhr der Beschichtungslösung ausgerüstet ist.

3. Die obere Schicht und die untere Schicht werden beinahe gleichzeitig unter Verwendung des in JP-A-2-174965 offenbarten Extrusionsüberzugsgeräts beschichtet, das mit einer Gegendruckwalze ausgerüstet ist.

Zur Verhinderung der Reduktion der elektromagnetischen Eigenschaften des teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmediums aufgrund von Agglomeration der Magnetpulver ist es bevorzugt, mit einer Scherkraft auf die Beschichtungslösung im Streichkopf mit den in US-A-4 828 779 und JP-A-1-236968 beschriebenen Verfahren einzuwirken. Hinsichtlich der Viskosität der Beschichtungslösung sollte dem Bereich der in US-A-4 994 306 offenbarten numerischen Werte genügt werden.

Die Magnetschicht des erfindungsgemäßen teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmediums muß einer starken Orientierung unterzogen werden. Es ist bevorzugt, eine Magnetspule von 1 000 G oder mehr, bevorzugt 3 000 G oder mehr, und einen Kobaltmagneten mit der gleichen Polung und gegenüberliegender Position anzuordnen, und es ist be-



vorzugt, daß die Orientierung durch Magnetfelder von 2 000 G oder mehr, bevorzugt 4 000 G oder mehr und besonders bevorzugt 6 000 G oder mehr durchgeführt wird. Es ist ebenfalls bevorzugt, einen geeigneten Trocknungsschritt vor der Orientierung vorzusehen, so daß die Orientierung nach dem Trocknen am höchsten wird. Es ist bekannt, daß das Neigen der leichten Magnetisierungsachse in eine vertikale Richtung für die hochdichte Aufzeichnungen effektiv ist, unabhängig ob nadelförmig oder tafelförmig, und eine Kombination damit ist ebenfalls effektiv.

Vor der gleichzeitigen Mehrschichtauftragung einer nicht-magnetischen Schicht und einer Magnetschicht werden das Aufbringen einer Klebstoffschicht, umfassend ein Polymer als Hauptkomponente, und eine Koronaentladungsbehandlung und Bestrahlung mit UV und EB bevorzugt zur Verstärkung der Haftfestigkeit kombiniert.

Die Verwendung von wärmebeständigen Kunststoffwalzen, wie Epoxy, Polyimid, Polyamid und Polyimidamid, ist effektiv für die Kalandrierbehandlung. Metallwalzen sind ebenfalls für die Behandlung verwendbar. Die Behandlungstemperatur beträgt bevorzugt 70 bis 120°C, besonders bevorzugt 80 bis 100°C. Der Bahndruck beträgt bevorzugt 200 bis 500 kg/cm, besonders bevorzugt 300 bis 400 kg/cm oder mehr.

Die Oberfläche der Magnetschicht und deren gegenüberliegende Oberfläche des teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmaterials der vorliegenden Erfindung haben einen Reibungskoeffizienten gegen SUS420J von bevorzugt 0,1 bis 0,5, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3. Der inhärente spezifische Oberflächenwiderstand  $R_s$  beträgt bevorzugt  $10^4$  bis  $10^{12} \Omega/\text{sq}$  ( $\Omega/\text{Fläche}$ ), der Elastizitätsmodul bei 0,5% Dehnung der Magnetschicht ist bevorzugt 100 bis 2 000 kg/mm<sup>2</sup> sowohl in der Laufrichtung als auch in der Querrichtung, die Reißfestigkeit ist bevorzugt 1 bis 30 kg/cm<sup>2</sup>, der Elastizitätsmodul des teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmediums ist bevorzugt 100 bis 1 500 kg/mm<sup>2</sup>, sowohl in der Laufrichtung als auch in der Querrichtung, die bleibende Dehnung beträgt bevorzugt 0,5% oder weniger, und die thermische Schrumpfung bei jeder Temperatur von 100°C oder weniger ist bevorzugt 1% oder weniger, besonders bevorzugt 0,5% oder weniger und am meisten bevorzugt 0,1% oder weniger, idealerweise 0%. Die Glasübergangstemperatur der Magnetschicht (das Maximum des Verlusts der Elastizitätsmoduls durch Messung der dynamischen Viskoelastizität bei 110 Hz) ist bevorzugt 30°C bis 150°C, und diejenige der unteren Beschichtung ist bevorzugt 0°C bis 100°C. Der Modul des Elastizitätsverlusts ist bevorzugt innerhalb des Bereichs von  $1 \times 10^8$  bis  $8 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>, und der Verlusttangens beträgt bevorzugt 0,2 oder weniger.

Wenn der Verlusttangens groß ist, neigt Haftverlust aufzutreten. Die Restmenge des Lösungsmittels in der Magnetschicht beträgt bevorzugt 100 mg/m<sup>2</sup> oder weniger, besonders bevorzugt 10 mg/m<sup>2</sup> oder weniger, und die Rest-Lösungsmittelmenge in der oberen Magnetschicht ist bevorzugt kleiner als die in der unteren Beschichtung. Das Hohlraumverhältnis beträgt bevorzugt 30% nach Volumen, besonders bevorzugt 20% nach Volumen, in jeder der nicht-magnetischen unteren Beschichtung und der Magnetschicht. Das Hohlraumverhältnis ist bevorzugt kleiner, aber in manchen Fällen wird ein bestimmter Wert bevorzugt sichergestellt, in Abhängigkeit des Zwecks. Z.B. trägt ein hohes Hohlraumverhältnis in einem teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmedium zur Aufzeichnung von Daten, die wiederholt verwendet werden, zur guten Haltbarkeit in vielen Fällen bei.

Ein bandartiges teilchenhaltiges magnetisches Aufzeichnungsmedium, das eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt, weist ein Rechteckigkeitsverhältnis in der Maschinenrichtung von 0,85 oder mehr und eine Schaltfeldverteilung ("switching field distribution", abgekürzt als SFD) in der Maschinenrichtung von 0,41 oder weniger auf, wenn sie bei einem Magnetfeld von 10 kOe durch ein Vibrationsprobenmagnetometer ("vibrating sample magnetometer", VSM) gemessen wird. Deshalb kann das Aufzeichnen tief in der Magnetschicht durchgeführt werden, und die Überschreibeeigenschaften können durch Erhöhen der Orientierung des magnetischen Pulvers und Durchführen einer scharfen und einheitlichen Magnetisierungsumkehr in der Tiefenrichtung der Magnetschicht verbessert werden.

Als Mittel zum Erreichen eines SFD von 0,41 oder weniger in der Maschinenrichtung des teilchenhaltigen magnetischen Aufzeichnungsmediums können die folgenden Punkte aufgezählt werden.

- (1) Die Orientierung wird direkt nach dem Auftragen der Magnetschicht mit einem Permanentmagneten von 5 000 Gaus oder weniger durchgeführt.
- (2) Vor der Dispergierung mit einer Sandmühle wird ein Knetschritt unter Verwendung einer offenen Kneters oder eines kontinuierlichen Kneters durchgeführt.
- (3) Wenn die Dispergierung mit einer Sandmühle durchgeführt wird, werden Dispergierungsmedien mit einem spezifischen Gewicht von 2,5 oder mehr, bevorzugt Dispergierungsperlen, die  $\text{ZrO}_2$  als Hauptkomponente enthalten, verwendet.
- (4) Die Dispergierung des ferromagnetischen Pulvers und der nicht-magnetischen Pulvers wird getrennt durchgeführt, und dann wird jede der vorher festgelegten Mengen vermischt, und die Dispergierung wird weiter fortgesetzt.
- (5) SFD des ferromagnetischen Pulvers wird auf 0,6 oder weniger abgesenkt.
- (6) Wenn die Länge der langen Achse 0,05 bis 0,13  $\mu\text{m}$  beträgt, werden lange magnetische Pulver mit einer Kristallgröße von 200 Å oder weniger ausgewählt.

Das obige Rechteckigkeitsverhältnis beträgt besonders bevorzugt 0,85 bis 0,95, am meisten bevorzugt 0,86 bis 0,92. Ein besonders bevorzugter Bereich des SFD beträgt 0,1 bis 0,35 und am meisten bevorzugt 0,15 bis 0,30.

Zwei Rechteckigkeitsverhältnisse in den zwei Richtungen, die mit der Laufrichtung des Bandes einen rechten Winkel bilden, d. h. die Richtung parallel zur Bandoberfläche und das Band orthogonal kreuzende und die zur Bandoberfläche senkrechte Richtung, betragen bevorzugt 80% oder weniger. Die remanente Koerzitivkraft  $H_r$  in Maschinenrichtung beträgt ebenfalls bevorzugt 1 800 Oe bis 3 000 Oe.  $H_c$  und  $H_r$  in der senkrechten Richtung betragen bevorzugt 1 000 Oe bis 5 000 Oe.

Es ist bevorzugt, daß die RMS-Oberflächenrauheit ( $R_{\text{RMS}}$ ) der Magnetschicht, die unter Verwendung von AFM ("atomic force microscope") gemessen wird, beträgt 2 nm bis 15 nm.

Wenn das erfindungsgemäße teilchenhaltige magnetische Aufzeichnungsmedium für digitale Videokassetten für Videorekorder für den Unterhaltungsgebrauch verwendet wird, beträgt die Sättigungsmagnetisierung bevorzugt 0,03 bis



0,13 G · cm, und der Oberflächen-Chlorgehalt beträgt nicht mehr als 0,3 im Verhältnis zum Oberflächen-Fe-Gehalt, d. h. hinsichtlich eines Cl/Fe-Intensitätsverhältnisses, das durch ESCA erhalten wird.

Das Problem, daß das im Aufzeichnungs-/Wiedergabe-Kopf von Videorekordern für den Unterhaltungsgebrauch verwendete Ferrit zur Korrosion neigt, hängt mit dem Oberflächen-Chlorgehalt zusammen. Deshalb wurde dieses Problem durch Reduzierung des Verhältnisses des Oberflächen-Chlorgehalts zur Fe-Menge auf 0,3 oder weniger, bevorzugt 0,2 oder weniger, als durch ESCA erhaltenes Intensitätsverhältnis, gelöst. Es ist weiterhin bevorzugt, die mechanische Festigkeit des Bandes unter Verwendung von Vinylchloridharz/Urethanharz in der unteren Schicht beizubehalten und den Vinylchlorid-Gehalt in der obersten Magnetschicht zu reduzieren. Aufgrund dieser Struktur kann der Gehalt der Chloratome in der Magnetschicht ohne Beeinflussung der mechanischen Festigkeit des Bandes reduziert werden. Weiterhin kann das Problem zu einem gewissen Grad durch Entfernen des überschüssigen Binders in der Oberflächenschicht durch eine Oberflächenbehandlung gelöst werden, selbst wenn ein Vinylchloridharz in der obersten Magnetschicht verwendet wird.

Das Binderharz zur Verwendung in der Magnetschicht der vorliegenden Erfindung kann das oben beschriebene Polyurethanharz allein oder in Kombination mit anderen Harzen sein. Es ist bevorzugt, die Verwendung von solchen Harzen als die in Kombination zu verwendenden Harze zu vermeiden, die ein korrodierend wirkendes Gas entwickeln, wie Vinylchloridharz, um die Korrosion des Dünnschichtkopfes und des MR-Kopfes zu verhindern.

Die unter einem äußeren Magnetfeld von 10 kOe gemessene Sättigungsmagnetisierung beträgt 0,03 bis 0,13 g · cm, bevorzugt 0,04 bis 0,10.

Die Koerzitivkraft  $H_c$  der Magnetschicht beträgt 2 000 bis 3 000 Oe, bevorzugt 2 000 bis 2 800 Oe.

Die Oberflächenrauheit  $R_a$  der Magnetschicht, gemessen unter Verwendung eines 3D-Spiegels (ein Produkt von WYCO), ist gleich oder kleiner als 4 nm und bevorzugt gleich oder kleiner als 3 nm.

In den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen bedeuten "Teil" "Gewichtsteil" und "%" "Gew.-%".

[Beispiele 1 bis 6, Vergleichsbeispiele 1 und 2]

### Beispiel 1

#### Beschichtungslösung für obere Magnetschicht

Ferromagnetisches Metallpulver	100 Teile	
Fe/Co, Atomverhältnis: 100/30		
Al/Fe, Atomverhältnis: 7,7/100		
Y/Fe, Atomverhältnis: 6,8/100		30
$H_c$ : 2 250 Oe		
$S_{BET}$ : 45 m <sup>2</sup> /g		
Kristallitgröße: 170 Å		
Länge der langen Achse: 0,09 µm		
Nadelförmigkeitsverhältnis: 8		35
$\sigma_g$ : 156 emu/g		
Vinylchlorid-Polymer	10 Teile	
MR110 (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd., Japan)		
Polyurethanharz A (gezeigt in Tabelle 1)	6 Teile	
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mittlere Teilchengröße: 0,15 µm)	5 Teile	40
Ruß (mittlere Teilchengröße: 80 nm)	0,5 Teile	
Butylstearat	1 Teil	
Stearinsäure	5 Teile	
Methylethylketon	90 Teile	45
Cyclohexanon	30 Teile	
Toluol	60 Teile	

#### Beschichtungslösung für untere Schicht

Nicht-magnetisches Pulver, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 Teile	
Länge der langen Achse: 0,15 µm		
$S_{BET}$ : 52 m <sup>2</sup> /g		
pH: 8		
Klopfichte: 0,8		55
DBP Ölabsorption: 27 bis 38 ml/100 g		
Oberflächenbedeckungsverbindung: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>		
Ruß	20 Teile	
Mittlere Primärteilchengröße: 16 nm		
DPB-Ölabsorption: 120 ml/100 g		60
pH: 8,0		
$S_{BET}$ : 250 m <sup>2</sup> /g		
Flüchtiger Gehalt: 1,5%		
Vinylchlorid-Polymer MR104, (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd., Japan)	12 Teile	65
Polyurethanharz A (gezeigt in Tabelle 1)	5 Teile	
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mittlere Teilchengröße: 0,2 µm)	1 Teil	

Butylstearat	1 Teil
Stearinsäure	1 Teil
Methylethylketon	100 Teile
Cyclohexanon	50 Teile
5 Toluol	50 Teile

Tabelle 1

## 10 Polyurethanharz A

Molekulargewicht: 36 000, Tg: 94°C  
Struktur

15 Hydriertes Bisphenol A	0,6 mol
Polypropylenoxid-Addukt von Bisphenol A	0,3 mol
Natriumsalz von Bis 2-hydroxyethyl-5-sulfoisophthalat	0,05 mol
Diphenylmethandiisocyanat (MDI)	1,0 mol
Trimethylolpropan	0,05 mol
20 -SO <sub>3</sub> Na-Gruppe (6,0 × 10 <sup>-5</sup> Äquivalente/g)	

Die obigen Zusammensetzungen der Beschichtungslösungen für die obere Schicht und die untere Schicht wurden entsprechend in einem offenen Mixer gemischt und dann mit einer Sandmühle dispergiert. Zu jeder der resultierenden Dispersionen wurden 5 Teile Polyisocyanat (Coronate L, hergestellt von Nippon Polyurethane Co., Ltd., Japan) hinzugegeben, ferner wurden 40 Teile eines Lösungsmittelgemisches aus Methylethylketon und Cyclohexanon hinzugegeben. Jede Lösung wurde durch einen Filter mit einem mittleren Porendurchmesser von 1,0 µm filtriert, um die Beschichtungslösung für die oberen und die unteren Schichten zu erhalten.

Diese Beschichtungslösungen wurden gleichzeitig auf einen Polyethylen-naphthalat-Träger mit einer Dicke von 5,2 µm und einem arithmetischen Oberflächenmittenrauhwert von 0,001 µm auf der Seite, auf der die Magnetschicht aufgetragen werden sollte, mehrfachbeschichtet. Die Beschichtungslösung der unteren Schicht wurde in einer trockenen Dicke von 1,5 µm aufgetragen, direkt danach wurde die Beschichtungslösung der oberen Magnetschicht auf die untere Schicht aufgetragen, um eine Magnetschicht mit einer Dicke von 0,13 µm zu ergeben. Die magnetischen Pulver wurden mit einem Kobaltnagnet mit einer Magnetkraft von 5 000 G und einer Magnetspule mit einer Magnetkraft von 4 000 G orientiert, während beide Schichten noch naß waren. Nach dem Trocknen wurde die Beschichtung einer Kalandrierbehandlung mit Kalandern aus 7 Stufen, umfassend Metallwalzen und Epoxyharzwalzen, bei 100°C bei einer Geschwindigkeit von 200 m/min unterzogen. Dann wurde eine Rückseitenschicht mit einer Dicke von 0,5 µm aufgetragen. Die erhaltene Bahn wurde auf eine Breite von 6,35 mm zerschnitten, um ein DVC-Videoband herzustellen.

## 40 Beispiel 2

Ein DVC-Videoband wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die folgenden ferromagnetischen Metallpulver verwendet wurden.

Ferromagnetisches Metallpulver: 100 Teile

45 Fe/Co, Atomverhältnis: 100/30
Al/Fe, Atomverhältnis: 10/100
Si/Fe, Atomverhältnis: 1/100
Y/Fe, Atomverhältnis: 6/100
50 Hc: 2 150 Oe
S <sub>BET</sub> : 49 m <sup>2</sup> /g
Kristallitgröße: 160 Å
Länge der langen Achse: 0,09 µm
Nadelförmigkeitsverhältnis: 7
55 σ <sub>s</sub> : 150 emu/g

## Beispiel 3

Ein DVC-Videoband wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die folgenden ferromagnetischen Metallpulver verwendet wurden.

Ferromagnetisches Metallpulver: 100 Teile

Fe/Co, Atomverhältnis: 100/30
Al/Fe, Atomverhältnis: 12/100
65 Si/Fe, Atomverhältnis: 0,5/100
Y/Fe, Atomverhältnis: 7/100
Hc: 2 200 Oe
S <sub>BET</sub> : 50 m <sup>2</sup> /g

Kristallitgröße: 120 Å  
 Länge der langen Achse: 0,06 µm  
 Nadelförmigkeitsverhältnis: 6  
 $\sigma_s$ : 140 emu/g

## Vergleichsbeispiel 1

Ein DVC-Videoband wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Dicke der Magnetschicht auf einen Wert außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung erhöht wurde.

## Vergleichsbeispiel 2

Ein DVC-Videoband wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer die Dicke der Magnetschicht auf einen Wert außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung erhöht wurde.

## Beispiel 4

Ein DVC-Videoband wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer die folgenden ferromagnetischen Metallpulver verwendet wurden.  
 Ferromagnetisches Metallpulver: 100 Teile

Fe/Co, Atomverhältnis: 100/30  
 Al/Fe, Atomverhältnis: 10/100  
 Y/Fe, Atomverhältnis: 6/100  
 Hc: 2 150 Oe  
 $S_{BET}$ : 59 m<sup>2</sup>/g  
 Kristallitgröße: 95 Å  
 Länge der langen Achse: 0,04 µm  
 Nadelförmigkeitsverhältnis: 4  
 $\sigma_s$ : 140 emu/g

## Beispiel 5

Ein DVC-Videoband wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer die folgenden ferromagnetischen Metallpulver verwendet wurden.  
 Ferromagnetisches Metallpulver: 100 Teile

Fe/Co, Atomverhältnis: 100/30  
 Al/Fe, Atomverhältnis: 11/100  
 Y/Fe, Atomverhältnis: 5/100  
 Hc: 2 150 Oe  
 $S_{BET}$ : 48 m<sup>2</sup>/g  
 Kristallitgröße: 180 Å  
 Länge der langen Achse: 0,08 µm  
 Nadelförmigkeitsverhältnis: 7  
 $\sigma_s$ : 135 emu/g

## Beispiel 6

Ein DVC-Videoband wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß das Polyurethanharz A in den oberen und unteren Schichten mit dem folgenden Polyurethanharz B ausgetauscht wurde.

## Polyurethanharz B

Neopentylglykol/Caprolactonpolyol/MDI = 0,9/2,6/1 ( $1 \times 10^{-4}$  Äquivalente/g -SO<sub>3</sub>Na enthaltend)

Die Eigenschaften des so erhaltenen magnetischen Aufzeichnungsmediums der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden gemäß den folgenden Verfahren gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

## Auswertungsverfahren

## 1/2-Tb-Ausgangspegel

Ein Camcorder DJ-1 (ein Produkt der Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) wurde auf Tb:BIT-Abstand modifiziert, und der Signalausgang wurde bei einer Frequenz von 1/2 Tb (21 MHz) gemessen. Der elektrische Aufzeichnungsstrom entsprach der Laufwerkssteuerung. Ein Referenzband "MTR1221" für DVC wurde als 0 dB herangezogen. Im allgemeinen ist -1,0 dB oder mehr praktikabel, bevorzugt -0,5 dB oder mehr.

# DE 197,52 953 A 1

## 1/90-Tb-Ausgangspegel

Ein Camcorder DJ-1 (ein Produkt der Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) wurde auf Tb:BIT-Abstand modifiziert, und der Signalausgang bei einer Frequenz von 1/90 Tb (464 MHz) wurde gemessen. Der elektrische Aufzeichnungsstrom entsprach der Laufwerkssteuerung. Das Referenzband "MTR1221" für DVC wurde als 0 dB herangezogen. Im allgemeinen ist -1,0 dB oder mehr praktikabel, bevorzugt -0,5 dB oder mehr.

## 1/75-Tb-Signal O/W (Überschreibigenschaften)

Zuerst wurden Signale mit 1/75-Tb-Frequenz auf dem obigen modifizierten DJ-1-Camcorder aufgezeichnet. Dann wurden diese 1/75-Tb-Signale wiedergegeben, und der Ausgangspegel wurde gemessen. Dann wurde ein Überschreiben unter Verwendung von Datensignalen durchgeführt, und die nach Löschen verbleibenden 1/75-Tb-Signale wurden mit einem Spektrumanalysator gemessen. Die Differenz zwischen den 1/75-Tb-Signalausgängen vor und nach der Datenaufzeichnung wurden als O/W-Löschfaktor herangezogen. Die gleiche Messung wurde unter Verwendung des Referenzbandes "MTR1221" zur DVC-Verwendung durchgeführt, und die Differenz dazu wurde als 1/75-Tb-Signal O/W herangezogen. Im allgemeinen ist +1,0 dB oder weniger praktikabel, bevorzugt +0,5 dB oder weniger.

## Ra

Der arithmetische Oberflächenmittenrauhwert wurde unter Verwendung eines digitalen optischen Oberflächenmeßgerätes ("Profilometer", ein Produkt der WYKO) durch das Licht-Interferenzverfahren unter den Bedingungen eines Grenzwertes von 0,25 mm gemessen.

## Hc, $\Phi_m$ , $\Pi$

Die magnetischen Eigenschaften wurden parallel zur Orientierungsrichtung unter Verwendung eines Magnetometers vom Probenvibrationstyp (ein Produkt der Toci Kogyo K.K.) unter einem äußeren Magnetfeld von 10 kOe gemessen.

Tabelle 2

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Vgl.- bsp. 1	Vgl.- bsp. 2	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Magnetschicht								
Hc (Oe)	2 250	2 150	2 200	2 250	2 250	2 150	2 150	2 250
$\Phi_m$ (G·cm)	0,055	0,065	0,072	0,072	0,043	0,065	0,065	0,055
$\Pi$	124	140	158	164	97	140	140	124
Ra (nm)	1,8	2,0	1,9	1,7	2,1	2,5	1,8	2,5
Auswertung								
1/2 Tb-Ausgangspegel (dB)	0	-0,2	-0,5	0,2	-0,9	-1,0	-0,8	-1,0
1/90 Tb-Ausgangspegel (dB)	-0,5	0,0	1,2	1,5	-2,0	0,5	-1,0	0,5
1/75 Tb-Signal OW (dB)	+0,2	+0,5	+0,9	+2,5	-1,0	+1,0	+1,0	+1,0

Die folgenden Sachverhalte sind aus Tabelle 2 ersichtlich:  
 Beispiele 1 und 2: Der Ausgangspegel und die Überschreibeeigenschaften sind ausgeglichen. Dieses sind erwünschte Beispiele.

Beispiel 3: Weil der  $\Pi$ -Wert sich der oberen Grenze annähert, waren die Überschreibeigenschaften von mittlerer Güte.  
Vergleichsbeispiel 1: Weil der  $\Pi$ -Wert die obere Grenze überschritt, waren die Überschreibeigenschaften minderwertig.

Vergleichsbeispiel 2: Weil der  $\Pi$ -Wert niedriger als die untere Grenze war, war der 1/90 Ausgangspegel minderwertig und der 1/2 Tb-Ausgangspegel von mittlerer Güte.

Beispiel 4: Weil  $S_{BET}$  des magnetischen Pulvers den gewünschten Bereich überschritt, war die Oberflächeneigenschaft des Aufzeichnungsmediums minderwertig, und der 1/2 Tb-Ausgangspegel und die Überschreibeigenschaften waren von mittlerer Güte.

Beispiel 5: Weil das  $\sigma_s$  der Magnetschicht niedriger war als der gewünschte Bereich, waren der Ausgangspegel und die Überschreibeigenschaften von mittlerer Güte.

Beispiel 6: Weil das Binderharz durch Polyurethanharz B ersetzt war, war die Oberflächeneigenschaft minderwertig, und der 1/2 Tb-Ausgangspegel und die Überschreibeigenschaften waren von mittlerer Güte.

Deshalb kann durch Regulieren der magnetischen Eigenschaften innerhalb des vorgeschriebenen Bereichs ein magnetisches Aufzeichnungsmedium erhalten werden, das ausgezeichnete Überschreibeigenschaften, Wiedergabeausgangspegel und Lautbeständigkeit aufweist.

Beispiele 7 bis 11 und Vergleichsbeispiele 3 bis 7

#### Beispiel 7

##### Einzelmagnetschicht-Beschichtungslösung

Feines ferromagnetisches Metallpulver	100 Teile
Fe/Co, Atomverhältnis: 100/40	
Al/Fe, Atomverhältnis: 8/100	
Y/Fe, Atomverhältnis: 6/100	
Hc: 2 250 Oe	
$S_{BET}$ : 45 m <sup>2</sup> /g	
Kristallitgröße: 170 Å	
Teilchengröße (Durchmesser der langen Achse): 0,09 µm	
Nadelförmigkeitsverhältnis: 8	
$\sigma_s$ : 156 emu/g	
Vinylchlorid-Copolymer MR110 (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd., Japan)	10 Teile
Polyurethanharz UR-82(X) (hergestellt von Toyobo Co., Ltd., Japan)	6 Teile
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mittlere Teilchengröße: 0,15 µm)	5 Teile
Ruß (mittlere Teilchengröße: 0,8 µm)	0,5 Teile
Butylstearat	1 Teil
Stearinsäure	5 Teile
Methylethylketon	90 Teile
Cyclohexanon	30 Teile
Toluol	60 Teile

Die obigen Beschichtungslösungszusammensetzungen wurden in einem offenen Knetter vermischt und dann mit einer Sandmühle dispergiert. Zur resultierenden Dispersion wurden 5 Teile Polyisocyanat (Coronate L, hergestellt von Nippon Polyurethane Co., Ltd., Japan) hinzugegeben, weiterhin wurden 40 Teile eine Lösungsgemisches aus Methylethylketon und Cyclohexanon hinzugegeben. Die Lösung wurde durch einen Filter mit einem mittleren Porendurchmesser von 1 µm filtriert, um eine Beschichtungslösung zu erhalten.

##### Beschichtungslösung für die untere Schicht (nicht-magnetische Schicht)

Nicht-magnetisches Pulver, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hämatit)	80 Teile
Länge der langen Achse: 0,15 µm	
$S_{BET}$ : 52 m <sup>2</sup> /g	
pH: 8	
Klopfdichte: 0,8	
DBP Ölabsorption: 27 bis 38 ml/100 g	
Oberflächenbedeckungsverbindung: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	
Ruß	20 Teile
Mittlere Primärteilchengröße: 16 µm	
DPB-Ölabsorption: 120 ml/100 g	
pH: 8,0	
$S_{BET}$ : 250 m <sup>2</sup> /g	
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen: 1,5%	
Vinylchlorid-Copolymer	



MR104 (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd., Japan)	12 Teile
Polyesterpolyurethanharz mit cyclischer Struktur und Polycyther-Gruppe	5 Teile
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mittlere Teilchengröße: 0,2 µm)	1 Teil
Butylstearat	1 Teil
Stearinsäure	1 Teil
Methylethylketon	100 Teile
Cyclohexanon	50 Teile
Toluol	50 Teile

Die obigen Zusammensetzungen für die Beschichtungslösung der unteren Schicht wurden in einem offenen Knetter vermischt und dann mit einer Sandmühle dispergiert. 5 Teile Polyisocyanat (Coronate I., hergestellt von Nippon Polyurethane Co., Ltd., Japan) wurden zur resultierende Dispersionslösung der unteren Schicht hinzugegeben, und dann wurden 40 Teile eines Lösungsgemisches aus Methylethylketon und Cyclohexanon zur Dispersionslösung hinzugegeben. Die Lösung wurde durch einen Filter mit einem mittleren Porendurchmesser mit 1 µm filtriert, um eine Beschichtungslösung für die untere Beschichtung zu erhalten.

Diese Beschichtungslösungen wurden gleichzeitig als Mehrfachsicht auf einen Polyethylenphthalat-Träger mit einer Dicke von 5,2 µm und einem arithmetischen Oberflächenmittenrauhwert von 0,001 µm auf der Seite, auf die eine Magnetschicht aufgetragen werden sollte, aufgetragen. Die Beschichtungslösung der unteren Schicht wurde mit einer trockenen Dicke von 1,5 µm aufgetragen, und direkt danach wurde die Beschichtungslösung der oberen Magnetschicht auf die untere Schicht aufgetragen, um die Magnetschicht mit einer Dicke von 1,5 µm zu ergeben. Die magnetischen Pulver wurden mit einem Kobaltmagnet mit einer Magnetstärke von 5 000 G und einer Magnetspule mit einer Magnetstärke von 4 000 G orientiert, während beide Schichten noch naß waren. Nach dem Trocknen wurde die aufgetragene Schicht einer Kalanderbehandlung mit Kalandern in sieben Stufen, umfassend Metallwalzen und Epoxyharzwalzen, bei 100°C bei einer Geschwindigkeit von 200 m/min unterzogen. Dann wurde eine Rückseitschicht mit einer Dicke von 0,5 µm aufgetragen. Die erhaltene Bahn wurde auf eine Breite von 6,35 mm geschnitten, um ein DVC-Videoband herzustellen.

#### Beispiele 8 bis 11 und Vergleichsbeispiele 3 bis 7

Videobänder wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, außer daß die Bedingungen wie in Tabelle 3 gezeigt verändert wurden.

Jedes Videoband in den Beispielen 7 bis 11 und den Vergleichsbeispielen 3 bis 7 wurde auf die nachfolgenden Eigenschaften untersucht. Die Meßverfahren sind wie folgt.

#### Auswertungsverfahren

##### 1/2 Tb-Ausgangspegel:

Ausgewertet in der gleichen Weise wie in Beispiel 1.

##### 1/2 Tb-CNR:

Die 1/2 Tb-Signal-Frequenz wurde durch den vorgeschriebenen elektrischen Aufzeichnungsstrom aufgezeichnet. Dann wurden das Gesamttrauschen und das Verstärkerrauschen bei 2/1 Tb-Signal-Ausgangspegel, 1/2,25 Tb-Frequenz und 1/1,8 Tb-Frequenz gemessen. Die Messungen wurden alle mit einer Auflösungsbreite von 30 kHz durchgeführt. Die Definition des Bandrauschens ist wie folgt.

$$N_{\text{Band}} = (N_{\text{tot}}^2 - N_{\text{amp}}^2)^{1/2}$$

$$N_{\text{tot}} = (N_{\text{tot}}^1 + N_{\text{tot}}^2)^{1/2}$$

$N_{\text{tot}}^1$ : Gesamttrauschen bei 1/2,25 Tb-Frequenz

$N_{\text{tot}}^2$ : Gesamttrauschen bei 1/1,8 Tb-Frequenz

$N_{\text{amp}}$ : Verstärkerrauschen bei 1/2 Tb-Frequenz

Das Verhältnis des 1/2 Tb-Ausgangspegels zu  $N_{\text{Band}}$  wird als C/N-Verhältnis (CNR) und das Referenzband "MTR1221" zur DVC-Verwendung als 0 dB herangezogen.

Werte von -2 dB oder mehr sind akzeptabel.

##### 1/75 Tb O/W (Überschreibeigenschaften):

Ausgewertet in der gleichen Weise wie in Beispiel 1.

##### 1/4 Tb O/W:

Zuerst wurden Signale bei 1/4 Tb-Frequenz auf dem obigen modifizierten DJ-1-Camcorder aufgezeichnet. Dann wurden diese 1/4 Tb-Signale wiedergegeben, und der Ausgangspegel wurde gemessen. Dann wurde ein Überschreiben unter Verwendung von Datensignalen durchgeführt, und das nach Löschen zurückbleibende 1/4 Tb-Signal wurde mit einem Spektrumanalysator gemessen. Die Differenz zwischen den 1/4 Tb-Signal-Ausgangspegeln vor und nach der Datenaufzeichnung wurde als O/W-Löschungsfaktor herangezogen. Die gleiche Messung wurde unter Verwendung des Referenzbandes "MTR1221" zur DVC-Verwendung durchgeführt, und die Differenz dazu wurde als 1/4 Tb O/W herangezogen.

Werte von +2 dB oder mehr sind akzeptabel.

Hc,  $\Phi$ m, II:

Die Auswertungen wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Die Ergebnisse der Auswertungen der obigen Eigenschaften jedes Videobandes in den Beispielen 7 bis 11 und in den Vergleichsbeispielen 3 bis 7 sind in der nachfolgenden Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Bsp. 7	Bsp. 8	Bsp. 9	Vgl.-bsp. 3	Vgl.-bsp. 4
Länge der langen Achse des Metallpulvers ( $\mu\text{m}$ )	0,09	0,06	0,13	0,04	0,15
Kristallitgröße ( $\text{\AA}$ )	170	130	195	150	170
Dicke der Magnetschicht	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
SFD	0,35	0,32	0,40	0,46	0,35
Hc (Oe)	2380	2300	2450	1850	1820
$\Phi_m$ (G·cm)	0,055	0,057	0,051	0,053	0,052
$\Pi$	131	131,1	125	98	94
Beschichtungsverfahren	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten
1/2 Tb-Ausgangspegel	0	-0,2	-0,8	-1,2	-1,5
1/2 Tb-CNR	-1,0	0,0	-1,5	-0,5	-3,5
1/4 Tb-Signal-O/W	+0,2	-0,5	0,2	+2,5	+2,0
1/75 Tb-Signal-O/W	+0,8	+0,2	+0,5	+5,5	+1,8

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Vgl.-bsp. 5	Vgl.-bsp. 6	Bsp. 10	Vgl.-bsp. 7	Bsp. 11
Länge der langen Achse des Metallpulvers ( $\mu\text{m}$ )	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Kristallitgröße ( $\text{\AA}$ )	220	170	170	170	170
Dicke der Magnetschicht	0,2	0,7	0,5	0,04	0,2
SFD	0,51	0,32	0,34	0,30	0,32
Hc (Oe)	2050	2380	2050	2450	2380
$\Phi_m$ (G·cm)	0,08	0,15	0,078	0,03	0,06
$\Pi$	164	357	160	73,5	143
Beschichtungsverfahren	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten	gleichzeitiges Mehrschicht- Beschichten
1/2 Tb-Ausgangspegel	-0,8	-0,2	-0,2	-3,0	-0,0
1/2 Tb-CNR	-3,2	-0,5	-0,2	-5,0	-1,0
1/4 Tb-Signal-O/W	+4,5	5,2	+2,0	-1,2	+0,2
1/75 Tb-Signal-O/W	+6,2	+6,5	+1,0	-1,1	+0,9

# DE 197 52 953 A 1

Es ist aus den Ergebnissen in Tabelle 3 deutlich ersichtlich, daß die Proben, in denen  $\Pi$  innerhalb des Bereiches von 100 bis 160 ist, in denen die ferromagnetischen Metallpulver Fe als Hauptkomponente mit einer Länge der langen Achse von 0,05 bis 0,13  $\mu\text{m}$  und einer Kristallitgröße von 80 bis 200 Å umfassen, in denen die Dicke der Magnetschicht 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$  beträgt und SFD innerhalb der Maschinenrichtungsebene 0,41 oder weniger ist, ausgezeichnete Überschreibei-

Beispiele 12 bis 19, Referenzbeispiele 1 bis 7 und Vergleichsbeispiele 8 und 9

Beschichtungslösung der unteren Schicht (nicht-magnetisch):

(Beschichtungszusammensetzung A)

Nicht-magnetisches Pulver, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)	80 Teile
Länge der langen Achse: 0,15 $\mu\text{m}$	
$S_{\text{BET}}$ : 52 $\text{m}^2/\text{g}$	
pH: 9	
Klopfichte: 0,8	
Oberflächenbedeckungsverbindung: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	
Ruß	20 Teile
Mittlere Primärteilchengröße: 16 $\mu\text{m}$	
DPB-Ölabsorption: 80 ml/100 g	
pH: 8,0	
$S_{\text{BET}}$ : 250 $\text{m}^2/\text{g}$	
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen: 1,5%	
Vinylchlorid-Copolymer	
MR104 (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd., Japan)	12 Teile
Polyurethan (siehe Tabelle 5)	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mittlere Teilchengröße: 0,2 $\mu\text{m}$ )	1 Teil
Butylstearat	1 Teil
Stearinsäure	1 Teil
Methylethylketon	100 Teile
Cyclohexanon	50 Teile
Toluol	50 Teile

Beschichtungslösung der unteren Schicht (nicht-magnetisch):

(Beschichtungszusammensetzung B)

Nicht-magnetisches Pulver, $\text{TiO}_2$ (Titanoxid)	80 Teile
Mittlere Primärteilchengröße: 0,02 $\mu\text{m}$	
$S_{\text{BET}}$ : 70 $\text{m}^2/\text{g}$	
pH: 7	
Klopfichte: 0,8	
Oberflächenbedeckungsverbindung: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	
Ruß	20 Teile
Mittlere Primärteilchengröße: 16 $\mu\text{m}$	
DPB-Ölabsorption: 80 ml/100 g	
pH: 8,0	
$S_{\text{BET}}$ : 250 $\text{m}^2/\text{g}$	
Gehalt an flüchtigen Bestandteilen: 1,5%	
Vinylchlorid-Copolymer	
MR104 (hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd., Japan)	12 Teile
Polyurethan (siehe Tabelle 5)	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mittlere Teilchengröße: 0,2 $\mu\text{m}$ )	1 Teil
Butylstearat	1 Teil
Stearinsäure	1 Teil
Methylethylketon	100 Teile
Cyclohexanon	50 Teile
Toluol	50 Teile

Magnetische Beschichtungslösung (Magnetschicht):

Feines ferromagnetisches Metallpulver A bis E wie in Tabelle 4	100 Teile
Vinylchlorid-Copolymer	
(MR 110 hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd., Japan)	

# DE 197 52 953 A 1

Polyesterpolyurethanharz (siehe Tabelle 5) A und B wie in Tabelle 5

$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mittlere Teilchengröße: 0,15 $\mu$ m)	5 Teile
Ruß (mittlere Teilchengröße: 0,08 $\mu$ m)	0,5 Teile
Butylstearat	1 Teil
Stearinsäure	5 Teile
Methylethylketon	90 Teile
Cyclohexanon	30 Teile
Toluol	60 Teile

Tabelle 4

Magnetische Zusammensetzung	A	B	C	D	E
Co/Fe Atom-%	20,0	28,5	30,2	29,5	30,1
Ni/Fe Atom-%	0,1>	0,1>	0,1>	0,1>	0,1>
Al/Fe Atom-%	10,0	7,0	11,2	7,0	7,2
Y/Fe Atom-%	4,8	6,2	6,5	8,1	8,31
Si/Fe Atom-%	1,5	0,1>	0,1>	0,13	0,13
Hc (Oe)	1 900	2 100	2 230	2 390	2 480
$\sigma_s$ (emu/g)	133	157	137	148	148
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	48	41	56	48	49
Kristallitgröße (Å)	163	160	182	145	145
Länge der langen Achse ( $\mu$ m)	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08
Achsenverhältnis (Nadel-förmigkeitsverhältnis)	5	4	4	5	5

Tabelle 5

A. Molekulargewicht: 36 000, Tg: 94°C	
Hydriertes Bisphenol A	0,6 mol
Polypropylenoxid-Addukt von Bisphenol A	0,3 mol
Natriumsalz von Bis(2-hydroxyethyl)-5-sulfoisophthalat	0,05 mol
Diphenylmethandiisocyanat	1,0 mol
Trimethylolpropan	0,05 mol
-SO <sub>3</sub> Na-Gruppe (6,0 $\times$ 10 <sup>-5</sup> Äquivalente/g)	
B. Molekulargewicht: 40 000, Tg: 64°C	
Neopentylglykol	3,2 mol
Cyclohexandimethanol	0,7 mol
Hydroxypivalinsäure	0,8 mol
Phthalsäure	4,4 mol
Diphenylmethandiisocyanat	1,0 mol
-SO <sub>3</sub> Na-Gruppe (6,0 $\times$ 10 <sup>-5</sup> Äquivalente/g)	

Die obigen Zusammensetzungen der Beschichtungslösungen für die untere Beschichtung und die obere Magnetschicht wurden jeweils in einem offenen Knetter vermischt und dann mit einer Sandmühle dispergiert. Zu jeder resultierenden Dispersion wurden 5 Teile Polyisocyanat (Coronate L, hergestellt von Nippon Polyurethane Co., Ltd., Japan) hinzugegeben, und ferner wurden 40 Teile eines Lösungsgemisches aus Methylethylketon und Cyclohexanon hinzugegeben. Jede Lösung wurde durch einen Filter mit einem mittleren Porendurchmesser mit 1  $\mu$ m filtriert, um die Beschichtungslösungen für die untere Beschichtung und die obere Magnetschicht zu erhalten.

In den Referenzbeispielen 1 bis 4 wurden die gleichen Vinylchloridharze, Urethanharze und Härter zur oberen Magnetschicht und zur unteren Beschichtung hinzugegeben. In den Beispielen 12 bis 18, den Referenzbeispielen 5 und 6 und den Vergleichsbeispielen 8 und 9 wurden ein Urethanharz und ein Härter zur oberen Magnetschicht hinzugegeben, und ein Vinylchloridharz, ein Urethanharz und ein Härter wurden zur unteren nicht-magnetischen Schicht hinzugegeben.

- 5 Diese Beschichtungslösungen wurden gleichzeitig als Mehrfachschicht auf einen Polyethylenphthalat-Träger mit einer Dicke von 5,0  $\mu\text{m}$  und einem arithmetischen Oberflächenmittenrauhwert von 0,002  $\mu\text{m}$  auf der Seite, auf die die Magnetschichten aufgetragen werden sollten, aufgetragen. Die Beschichtungslösung der unteren Schicht wurde mit einer trockenen Dicke von 1,2  $\mu\text{m}$  aufgetragen, und direkt danach wurden die Beschichtungslösungen der oberen Magnetschicht auf die untere Schicht aufgetragen, um die Magnetschicht mit einer Dicke von 0,03, 0,12 bzw. 0,3  $\mu\text{m}$  zu ergeben.
- 10 Die magnetischen Pulver wurden mit einem Kobaltmagnet mit einer Magnetstärke von 6 000 G und einer Magnetspule mit einer Magnetstärke von 5 000 G orientiert, während beide Schichten noch naß waren. Nach dem Trocknen wurde die aufgetragene Schicht einer Kalanderbehandlung mit Kalandern in 7 Stufen, umfassend Metallwalzen, bei 90°C mit einer Geschwindigkeit von 200 m/min unterzogen. Dann wurde eine Rückseitenschicht mit einer Dicke von 0,5  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Die erhaltene Bahn wurde auf eine Breite von 8 mm zerschnitten. Die Magnetschichtoberfläche der so erhaltenen
- 15 Bahn wurde mit einer Bandreinigungsmaschine mit einem Vliesgewebe und einer gegen die Bandoberfläche in einem spitzen Winkel gedrückten Saphirklinge, welche an eine Maschine mit Zufuhr- und Aufwickелеlement für das geschnittene Produkt angeschlossen war, gereinigt. Auf diese Weise wurde ein 8-mm-DVC-Videoband hergestellt.

- Ein Schleifband wurde an den obigen Reinigungsapparat angeschlossen, so daß es die Magnetschichtoberfläche berührte, und das gleiche Band wurde noch 10-mal gereinigt, um den Binder auf der Bandoberfläche zu entfernen. Im Referenzbeispiel 7 wurde das Band aus Referenzbeispiel 3 und in Beispiel 19 das Band aus Referenzbeispiel 4 verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt. Die Auswertungsverfahren sind wie folgt.

#### Auswertungsverfahren

- 25 Dicke der Magnetschicht

- Die Probe mit einer Dicke von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  wurde mit einem Diamantschneider in der Maschineneinrichtung des magnetischen Mediums ausgeschnitten, mit einem Elektronenmikroskop vom Transmissionstyp und 30 000-facher Vergrößerung beobachtet und photographiert. Die Druckgröße der Photographie war A4 (d. h. 21,0 cm  $\times$  29,7 cm). Die Erfinder
- 30 achteten auf den Unterschied der Formen der ferromagnetischen Pulver und der nicht-magnetischen Pulver der Magnetschicht und der nichtmagnetischen Schicht und markierten die Grenzfläche und die Oberfläche der Magnetschicht nach visueller Beurteilung schwarz. Danach wurde die Länge der markierten Linien durch ein Bildverarbeitungsgerät "IBAS2" (hergestellt von Zeiss) gemessen. Die Messung wurde über eine Länge von 21 cm der Probenphotographie bei willkürlichen Meßpunkten durchgeführt. Der Mittelwert der einfachen Addition der gemessenen Werte wurde als Dicke
- 35 der Magnetschicht genommen.

#### Oberflächenrauheit Ra der Magnetschicht

- Ra einer Fläche von etwa 250 nm  $\times$  250 nm wurde mit einem dreidimensionalen Lichtinterferenz-Rauheitsmeßgerät
- 40 "TOPO3D" (ein Produkt der WYKO, Arizona, USA) nach dem MIRAU-Verfahren gemessen. Die Wellenlänge der Messung betrug 650 nm, und sphärische Kompensation und zylindrische Kompensation wurden eingesetzt.

#### Elektromagnetische Eigenschaften

- 45 Ausgangspegel der Ausgangswellenlänge 0,488  $\mu\text{m}$

- Der Ausgangspegel wurde bei einer relativen Geschwindigkeit von 10,2 m/s unter Verwendung des Referenz-ME-Bandes der Fuji Photo Film Co., Ltd. und einem äußeren Trommeltester gemessen. Ein Fe-Kopf wurde verwendet, und Bs betrug 1,5T. Der Wert wurde aufgezeichnet und mit einem wie nachfolgend definierten optimalen elektrischen Auf-
- 50 zeichnungsstrom wiedergegeben.

Der Ausgangspegel der Aufzeichnungswellenlänge 0,488  $\mu\text{m}$  liegt bevorzugt im Bereich von -2 dB bis +2 dB.

#### Überschreib-Löschfaktor

- 55 Rechteckwellensignale der Aufzeichnungswellenlänge 22  $\mu\text{m}$  wurden unter Verwendung eines äußeren Trommeltesters aufgezeichnet, der Ausgangspegel wurde wiedergegeben und gemessen. Die Rechteckwellensignale der Aufzeichnungswellenlänge 0,488  $\mu\text{m}$  wurden darauf aufgezeichnet und wiedergegeben, und der Ausgangspegel der Aufzeichnungswellenlänge 22  $\mu\text{m}$  wurde mit einem Spektrumanalysator gelesen. Das Verhältnis des Ausgangspegels der Wellenlänge 22  $\mu\text{m}$  vor und nach der Überschreibaufzeichnung wurden als Überschreib-Löschfaktor genommen. -20 dB oder
- 60 weniger ist bevorzugt als Absolutwert.

#### Kopfkorrosion

- Die Magnetschicht wurde mit einem Probekörper, der durch Aufdampfen eines Permalloy-Films auf eine PET-Basis hergestellt wurde, in Berührung gebracht und in einer Umgebung von 60°C und 90% relativer Luftfeuchte für eine Woche gelagert, und die Korrosion des aufgedampften Permalloy-Films wurde ausgewertet. Die Auswertung wurde durch visuelle Beobachtung unter Verwendung eines Mikroskops mit 50-facher Vergrößerung in drei Stufen von G: keine Einfressung, M: Bildung einer Einfressung und B: 2 oder mehr Einfressungen durchgeführt.



# DE 197 52 953 A 1

## Laufbeständigkeit

Unter Bedingungen von 23°C und 70% relativer Luftfeuchte und unter Verwendung von zehn 8-mm-Videogeräten FUJIX8 (ein Produkt der Fuji Photo Film Co., Ltd.) wurde ein Band jeweils 100-mal durchlaufen gelassen. Die Reduktion des Ausgangspegels und die Fleckenbildung innerhalb des Gerätes nach dem Durchlaufen wurden ausgewertet. 5

G: Die Reduktion des Ausgangspegels betrug weniger als 3 dB, und Fleckenbildung auf keinem Teil der Laufwerkplatte wurde mit dem Auge beobachtet.

M: Die Reduktion des Ausgangspegels betrug weniger als 3 dB, aber es wurde beträchtliche Fleckenbildung auf jedem Teil auf der Laufwerkplatte mit dem Auge beobachtet.

B: Die Reduktion des Ausgangspegels betrug 3 dB oder mehr. 10

## Chlormenge auf der Oberfläche/Eisenmenge auf der Oberfläche

Auswertung unter Verwendung von ESCA (PHI560-Typs, hergestellt von  $\Phi$ -Co.) unter den folgenden Bedingungen: 15

## Meßbedingungen

Mg-ANODE: 300 W, Durchflußenergie: 100 eV

Cl1s, N1s, Fe2p3/2 Peaks wurden detailliert gescannt.

Flächenintensitätsverhältnis jedes Peaks wurde durch Cl/Fe und N/Fe ausgedrückt. 20

Meßzeit: etwa 10 Minuten.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 197 52 953 A 1

Tabelle 6

	Ref.- bsp. 1	Ref.- bsp. 2	Bsp. 12	Bsp. 13	Ref.- bsp. 3
Magnetisches Pulver	B	B	B	B	B
Vinylchlorid-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.- Teile)	17	12	0	0	17
Art des Urethans in der Magnetschicht	A	A	A	A	A
Urethan-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.- Teile)	7	7	19	12	7
Zusammensetzung der unteren Schicht	B	B	B	B	A
Dicke der Magnetschicht ( $\mu\text{m}$ )	0,13	0,15	0,12	0,12	0,14
Koerzitivkraft der Magnetschicht (Oe)	2110	2095	2100	2120	2120
Magnetische Sättigungs- flußdichte ( $\Phi_m$ ) (G·cm)	0,055	0,062	0,054	0,058	0,053
$\Pi$	116	129,9	113	123	112,3
Ausgangspegel der Auf- zeichnungswellenlänge 0,5 $\mu\text{m}$ (dB)	-1,8	-1,5	-1,2	-0,7	-1,3
O/W-Löschfaktor (dB)	-25,5	-24,2	-26,0	-26,4	-24,3
Cl/Fe-Verhältnis	0,82	0,34	0,14	0,16	0,78
Kopffleckenbildung	B	M	G	G	B
Kopfkorrosion	B	M	G	G	B

# DE 197 52 953 A 1

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Ref.- bsp. 4	Bsp. 14	Bsp. 15	Bsp. 16	Ref.- bsp. 5
Magnetisches Pulver	B	B	B	B	B
Vinylchlorid-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.- Teile)	12	0	0	0	0
Art des Urethans in der Magnetschicht	A	A	A	B	A
Urethan-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.- Teile)	7	19	12	12	12
Zusammensetzung der unteren Schicht	A	A	A	A	A
Dicke der Magnetschicht ( $\mu\text{m}$ )	0,14	0,13	0,14	0,13	0,03
Koerzitivkraft der Magnetschicht (Oe)	2100	2110	2110	2120	2080
Magnetische Sättigungs- flußdichte ( $\Phi_m$ ) (G·cm)	0,055	0,057	0,061	0,054	0,053
$\Pi$	116	120	128,7	114,5	110
Ausgangspegel der Auf- zeichnungswellenlänge 0,5 $\mu\text{m}$ (dB)	-1,1	-0,8	-0,4	-0,9	-2,7
O/W-Löschfaktor (dB)	-23,3	-26,2	-25,8	-25,2	-29,3
Cl/Fe-Verhältnis	0,65	0,21	0,13	0,21	0,15
Kopffleckenbildung	M	G	G	G	G
Kopfkorrosion	M	G	G	G	G

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Vgl.- bsp. 8	Vgl.- bsp. 9	Bsp. 17	Bsp. 18	Ref.- bsp. 6
Magnetisches Pulver	B	A	C	D	E
Vinylchlorid-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.- Teile)	0	0	0	0	0
Art des Urethans in der Magnetschicht	A	A	A	A	A
Urethan-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.- Teile)	12	12	12	12	12
Zusammensetzung der unteren Schicht	A	A	A	A	A
Dicke der Magnetschicht ( $\mu\text{m}$ )	0,32	0,11	0,13	0,13	0,14
Koerzitivkraft der Magnetschicht (Oe)	2130	1920	2280	2400	2480
Magnetische Sättigungs- flußdichte ( $\Phi\text{m}$ ) (G·cm)	0,13	0,048	0,058	0,058	0,052
II	277	92	132	139	129
Ausgangspegel der Auf- zeichnungswellenlänge 0,5 $\mu\text{m}$ (dB)	-0,4	-2,2	+0,2	+0,4	0,5
O/W-Löschfaktor (dB)	-19,5	-28,6	-24,3	-22,0	-19,8
Cl/Fe-Verhältnis	0,18	0,17	0,17	0,23	0,19
Kopffleckenbildung	G	G	G	G	G
Kopfkorrosion	G	G	G	G	G

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Ref.-bsp. 7	Bsp. 19
Magnetisches Pulver	B	B
Vinylchlorid-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.-Teile)	17	12
Art des Urethans in der Magnetschicht	A	A
Urethan-Gehalt in der Magnetschicht (Gew.-Teile)	7	7
Zusammensetzung der unteren Schicht	A	A
Dicke der Magnetschicht ( $\mu\text{m}$ )	0,14	0,14
Koerzitivkraft der Magnetschicht (Oe)	2120	2100
Magnetische Sättigungsflußdichte ( $\Phi_m$ ) ( $\text{G}\cdot\text{cm}$ )	0,053	0,055
$\Pi$	112	116
Ausgangspegel der Aufzeichnungswellenlänge 0,5 $\mu\text{m}$ (dB)	-1,3	-1,1
O/W-Löschfaktor (dB)	-24,3	-23,3
Cl/Fe-Verhältnis	0,58	0,28
Kopffleckenbildung	M	G
Kopfkorrosion	M	G

Ein magnetisches Aufzeichnungsmedium, das Aufzeichnungen mit hoher Dichte liefern kann und ausgezeichnete Überschreibigenschaften, Laufbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit besitzt, kann durch Bilden einer extrem dünnen Magnetschicht, die ferromagnetische feine Pulver enthält, und Reduktion des Chlor-Gehalts auf der Oberfläche erhalten werden.

Obwohl die Erfindung im Detail und unter Bezug auf spezielle Beispiele beschrieben wurde, wird es dem Fachmann ersichtlich sein, daß unterschiedliche Änderungen und Modifikationen daran vorgenommen werden können, ohne von ihrem Umfang abzuweichen.

#### Patentansprüche

1. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium, das einen Träger mit einer darauf aufgetragenen Magnetschicht, umfassend ein in einem Binder dispergiertes ferromagnetisches Metallpulver, umfaßt, worin die Magnetschicht ein Produkt  $\Pi$  der Koerzitivkraft  $H_c$  (Oe) innerhalb der Maschinenrichtung des Bandes und des Magnetflusses  $\Phi_m$  ( $\text{G}\cdot\text{cm}$ ) von 100 bis 160 aufweist.
2. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin das ferromagnetische Metallpulver eine spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , gemessen mit dem BET-Verfahren, von  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  bis weniger als  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine Sättigungsmagnetisierung  $\sigma_s$  von 140 bis 170  $\text{emu/g}$  aufweist.
3. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin die Koerzitivkraft  $H_c$  des ferromagnetischen Metallpulvers von 1 950 bis 2 750 Oe beträgt.

4. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin das ferromagnetische Metallpulver Fe als Hauptkomponente umfaßt und 10 bis 40 Atom-% Co, 2 bis 20 Atom-% Al und 1 bis 15 Atom-% Y, jeweils bezogen auf Fe, enthält.

5. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin die Magnetschicht eine Dicke von 0,05 bis 0,3  $\mu\text{m}$ , eine Koerzitivkraft  $H_c$  von 2 000 bis 2 400 Oe, eine Sättigungsmagnetisierung von 0,03 bis 0,13 G · cm und ein Verhältnis der Chlormenge auf der Oberfläche zur Fe-Menge auf der Oberfläche von 0,3 oder weniger aufweist.

6. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin eine nicht-magnetische Schicht, die anorganische Pulver enthält, zwischen dem Träger und der Magnetschicht angebracht ist.

7. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin das ferromagnetische Metallpulver eine Länge der langen Achse von 0,05 bis 0,13  $\mu\text{m}$  und eine Kristallitgröße von 80 bis 200 Å aufweist und die Dicke der Magnetschicht 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und SFD in der Maschinenrichtung 0,41 oder weniger beträgt.

8. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin der Binder ein Polyurethanharz enthält, das eine cyclische Kohlenwasserstoff-Gruppe und eine Etherbindung enthält.

9. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin die Magnetschicht zusätzlich wenigstens ein Schleifmittel, ausgewählt aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Chromoxid,  $\alpha$ -Eisenoxid und künstlichem Diamant, enthält.

10. Bandartiges magnetisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, worin eine Rückseitenschicht, umfassend einen Binder mit darin dispergierten anorganischen Teilchen, auf der Oberfläche des Trägers aufgebracht ist, die der mit der Magnetschicht beschichteten Seite gegenüberliegt.



- Leerseite -